



Etude de la diversité géochimique de la surface de Mars, à partir des données de spectrométrie X de la mission Mars Exploration Rover ; Modélisation de l'altération des roches martiennes

Erwan Tréguier

► To cite this version:

Erwan Tréguier. Etude de la diversité géochimique de la surface de Mars, à partir des données de spectrométrie X de la mission Mars Exploration Rover ; Modélisation de l'altération des roches martiennes. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT: . tel-00319744

HAL Id: tel-00319744

<https://theses.hal.science/tel-00319744>

Submitted on 9 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Astrophysique, Planétologie*

Présentée et soutenue par *Erwan TREGUIER*
Le *23 Juin 2008*

Titre :
*Etude de la diversité géochimique de la surface de Mars,
à partir des données de spectrométrie X de la mission Mars Exploration Rover,
Modélisation de l'altération des roches martiennes*

JURY
Pr. H. Rème, Président
Dr. G. Manhès, Rapporteur
Pr. F. Rull-Pérez, Rapporteur
Dr. V. Sautter, Rapporteur
Dr. A. Haldemann, Examineur
Dr. C. d'Uston, Directeur
Dr. P. Pinet, Directeur

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*
Unité de recherche : *Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements*
Directeurs de Thèse : *Claude d'Uston & Patrick Pinet*

Université Toulouse III – Paul Sabatier

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
délivré par l'UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

Ecole Doctorale
« Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace »

Spécialité : Astrophysique, Planétologie

Présentée et soutenue publiquement
par

Erwan TREGUIER

Le 23 juin 2008

ETUDE DE LA DIVERSITE GEOCHIMIQUE DE LA SURFACE DE MARS,
A PARTIR DES DONNEES DE SPECTROMETRIE X DE LA MISSION
MARS EXPLORATION ROVER
MODELISATION DE L'ALTERATION DES ROCHES MARTIENNES

Directeurs de thèse : Claude d'Uston & Patrick Pinet

JURY

Pr. H. Rème	Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements	Président
Dr. G. Manhès	Institut de Physique du Globe	Rapporteur
Pr. F. Rull-Pérez	Université de Valladolid	Rapporteur
Dr. V. Sautter	Museum National d'Histoire Naturelle	Rapporteur
Dr. A. Haldemann	Agence Spatiale Européenne	Examineur
Dr. C. d'Uston	Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements	Directeur
Dr. P. Pinet	Laboratoire de Dynamique Terrestre et Planétaire	Directeur

Avant-propos

Si vous lisez ces lignes, c'est donc que vous avez franchi le pas : vous avez osé ouvrir ce mémoire de thèse ! Espérons que vous n'aurez pas à le regretter...

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse : Claude d'Uston et Patrick Pinet, pour le temps qu'ils m'ont consacré tous les deux depuis le début de la thèse (et même avant... car sans eux, elle n'aurait sans doute jamais commencé). Grâce à eux, j'ai eu l'opportunité de réaliser une thèse *transversale*, en profitant des compétences scientifiques de plusieurs laboratoires de l'Observatoire Midi-Pyrénées.

Un grand merci, justement, à Gilles Berger, pour sa générosité dans l'effort scientifique (!) et aussi parce qu'il m'a permis d'ajouter une dimension supplémentaire à mes travaux de thèse grâce la partie *modélisation*. Je n'oublie pas non plus de remercier mon collègue de bureau au CESR, Etienne Pallier, sans qui je me serais bien ennuyé au #63 dans le fond du couloir ! Et je passe au bureau d'à côté... merci à Olivier Gasnault et sa grande disponibilité (quelle patience pour répondre à mes nombreuses questions !) et à Sylvestre Maurice et son inépuisable énergie interplanétaire. Je tiens également à remercier Mike Toplis (notamment pour le rush final avant la soutenance !), Frank Poitrasson, et Serge Chevrel.

Un p'tit coucou à l'ensemble des doctorants (ou tout frais docteurs pour certains), du système solaire (Benoît, Patricia, Bénédicte, Nathalie) ou du reste de l'univers (Pierrick, Mathieu, Martin, Gilles, Yannis, Nicolas, Denis, Nadège, Francesca, William...). Je regretterai les agréables WE des doctorants !

Merci aussi aux personnes que j'ai pu malencontreusement oublier (et toutes mes excuses pour cet oubli involontaire !).

Et pour finir, un gros merci, évidemment, à ma petite amie Lenina, à ma famille en Bretagne (y compris la gente féline) et à mes amis d'ici ou d'ailleurs (Cédric & Co.), pour m'avoir soutenu dans l'accomplissement de cette thèse... sans leur soutien, ça aurait été bien difficile !

Je tiens enfin à remercier les ramasseurs de balles qui font un boulot fantastique.

Mais je m'égare, il est temps de décoller pour Mars...

Table des matières

AVANT-PROPOS	3
TABLE DES MATIERES.....	5
LISTE DES TABLEAUX.....	9
LISTE DES FIGURES	11
NOTATIONS	19
INTRODUCTION	21
CHAPITRE I LA MISSION MER A LA DECOUVERTE DE LA PLANETE MARS.....	25
I-1. LA PLANETE MARS.....	25
<i>I-1.1. Aperçu de la géographie martienne</i>	<i>25</i>
<i>I-1.2. Histoire géologique de Mars</i>	<i>26</i>
I-1.2.1. Eres géologiques martiennes d'après l'observation des cratères d'impact	26
I-1.2.2. Principaux événements au cours des différentes ères	28
I-1.2.2.1. Le Noachien	28
I-1.2.2.2. L'Hespérien	28
I-1.2.2.3. L'Amazonien	29
I-1.2.3. Proposition d'une autre échelle basée sur la minéralogie	30
I-1.2.3.1. Le Phyllosien	30
I-1.2.3.2. Le Theiikien	31
I-1.2.3.3. Le Siderikien	31
<i>I-1.3. Données disponibles sur la géochimie de Mars</i>	<i>31</i>
I-1.3.1. Données orbitales	31
I-1.3.1.1. Mesures directes d'abondances chimiques.....	31
I-1.3.1.2. Mesure de la minéralogie	32
I-1.3.2. Météorites SNC	32
I-1.3.3. Précédentes données in-situ.....	33
I-1.3.3.1. Viking 1 & 2	33
I-1.3.3.2. Mars Pathfinder (MPF)	34
I-2. LA MISSION MER.....	34
<i>I-2.1. Deux rovers à la recherche de traces d'eau.....</i>	<i>34</i>
I-2.1.1. Deux missions jumelles.....	34

I-2.1.2. Deux rovers géologues	35
I-2.1.3. Les objectifs scientifiques de la mission MER.....	35
I-2.1.4. Les objectifs à long terme du programme d'exploration de Mars	36
<i>I-2.2. Des sites judicieusement choisis.....</i>	<i>37</i>
I-2.2.1. La sélection des sites	37
I-2.2.2. Le cratère de Gusev.....	37
I-2.2.2.1. Contexte géologique : un cratère, anciennement un lac ?.....	37
I-2.2.2.2. Objectifs scientifiques.....	38
I-2.2.3. Meridiani Planum.....	38
I-2.2.3.1. Contexte géologique : la présence d'hématite.....	38
I-2.2.3.2. Objectifs scientifiques.....	39
<i>I-2.3. La charge utile scientifique des rovers (Athena Science Payload).....</i>	<i>39</i>
I-2.3.1. Présentation générale.....	40
I-2.3.2. Les instruments de mesure à distance.....	40
I-2.3.2.1. Pancam (Panoramic Camera)	40
I-2.3.2.2. Mini-TES (Miniature Thermal Emission Spectrometer).....	42
I-2.3.3. L'outillage d'analyse in-situ.....	43
I-2.3.3.1. RAT (Rock Abrasion Tool)	43
I-2.3.3.2. MI (Microscopic Imager).....	44
I-2.3.3.3. MIMOS (Mößbauer Miniaturized Spectrometer).....	44
I-2.3.3.4. APXS (Alpha Particle X-ray Spectrometer).....	46
CHAPITRE II LE FONCTIONNEMENT DE L'INSTRUMENT APXS	49
II-1. PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE X.....	49
II-1.1. L'irradiation de l'échantillon.....	49
II-1.2. L'éjection des électrons.....	50
II-1.3. Le comblement des trous et l'émission X résultante.....	51
II-1.4. L'intensité des raies caractéristiques.....	52
II-1.5. La profondeur échantillonnée	54
II-1.6. Les effets de matrice.....	56
II-2. UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE X DANS L'EXPLORATION DU SYSTEME SOLAIRE	57
II-2.1. Depuis l'orbite	57
II-2.2. Au sol.....	58
II-2.2.1. Avant l'APXS.....	58
II-2.2.2. De l'APXS de MPF à l'APXS de MER.....	60
II-2.2.3. Les missions futures.....	61
II-2.3. Description de l'instrument APXS de la mission MER	61
II-2.3.1. La géométrie de l'instrument	62
II-2.3.2. Détection des photons X	63
II-2.3.3. Les principales améliorations (APXS MER vs APXS MPF).....	63
II-2.3.4. Le mode α	64

II-3. MODE OPERATOIRE.....	65
II-3.1. Contraintes opérationnelles.....	65
II-3.2. Récupération des spectres.....	66
II-3.3. Qualité globale des données.....	67
II-4. DES SPECTRES X A LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	68
II-4.1. Les calibrations.....	68
II-4.1.1. La calibration en laboratoire (sur Terre).....	68
II-4.1.2. La calibration in-situ (sur Mars).....	68
II-4.2. Les contributions autres que les émissions X caractéristiques de l'échantillon.....	69
II-4.3. La déconvolution des spectres et le calcul des abondances.....	70
II-4.4. Les éléments détectés et mesurés.....	71
II-4.5. Incertitudes de mesure.....	72
II-4.5.1. Justesse de l'instrument.....	72
II-4.5.2. Erreurs statistiques des mesures.....	72
II-4.5.3. Erreurs totales.....	73
CHAPITRE III ANALYSE DES RESULTATS DE L'APXS, GUIDEES PAR L'ANALYSE	
MULTIDIMENSIONNELLE.....	75
III-1. LE JEU DE DONNEES APXS.....	75
III-1.1. Les types d'échantillons.....	75
III-1.2. Les pérégrinations des rovers.....	77
III-1.2.1. Deux missions largement étendues.....	78
III-1.2.2. Spirit à Gusev.....	79
III-1.2.3. Opportunity à Meridiani.....	85
III-1.3. Nombre de mesures par site et par type.....	92
III-2. APPROCHES CONVENTIONNELLES.....	92
III-3. L'ANALYSE MULTIDIMENSIONNELLE.....	95
III-3.1. Le principe de l'Analyse en Composantes Principales (ACP).....	95
III-3.2. Tests sur la dispersion des données à analyser.....	96
III-3.3. La propagation des erreurs.....	97
III-3.4. Le clustering hiérarchique.....	97
III-4. RESULTATS OBTENUS GRACE A L'ACP ET INTERPRETATION.....	98
III-4.1. Aperçu de la diversité géochimique rencontrée sur l'ensemble des deux sites.....	99
III-4.2. Site de Gusev.....	100
III-4.3. Site de Meridiani.....	102
CHAPITRE IV MODELISATION DE L'INTERACTION « BASALTE MARTIEN – BROUILLARD	
ACIDE »	105
IV-1. LE CONTEXTE.....	105
IV-2. LA DESCRIPTION DU MODELE.....	108

IV-3. LA PROVENANCE DU SO_3	109
IV-4. COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES DONNEES MER ET IMPLICATIONS	110
IV-5. RAFFINEMENT DU MODELE	111
CONCLUSION	113
BIBLIOGRAPHIE	117
LISTE DES PUBLICATIONS	127
ANNEXES	129
ANNEXE 1 TABLEAU DE MENDELEÏEV AVEC LES ENERGIES DES PRINCIPALES EMISSIONS	
CARACTERISTIQUES POUR TOUS LES ELEMENTS CHIMIQUES.....	131
ANNEXE 2 PUBLICATION PRINCIPALE.....	135

Liste des tableaux

Tableau I-1. Spectromètres conçus pour étudier les minéraux de surface et ayant renvoyé des données de puis l'orbite martienne. [Browne et Storrie-Lombardi, 2006]	32
Tableau II-1. Phénomènes physiques exploités par la spectrométrie X, en fonction de la source d'excitation.	49
Tableau II-2. Spectrométrie X depuis l'orbite (exploration du système solaire).	57
Tableau II-3. Spectrométrie X au sol (exploration du système solaire).	59
Tableau II-4. Phénomènes physiques mis en jeu pour les différents modes de détection de l'APXS (la version MPF étant la seule à utiliser, en théorie, tous les modes).	60
Tableau II-5. Principales caractéristiques de l'APXS.	62
Tableau II-6. Eléments typiquement détectés dans les roches et les sols martiens, et oxydes associés servant à la normalisation.	72
Tableau II-7. Erreurs systématiques, moyennes des erreurs statistiques, erreurs totales (toutes en % d'abondances relatives) et limites de détection (en % d'abondances absolues).	73
Tableau III-1. Nombre de mesures APXS, par site et par type d'échantillon (jusqu'au <i>sol</i> 1260 pour les deux rovers).	92
Tableau IV-1. Principales étapes du modèle d'altération.	108
Tableau IV-2. Composition minéralogique de la roche Adirondack de Gusev. [McSween et al., 2006a]	108
Tableau IV-3. Principaux paramètres du modèle d'altération.	109
Tableau IV-4. Synthèse des hypothèses du modèle (cas d'altération et ratio massique SO_3 /basalte) qui permettent d'expliquer les compositions mesurées par les rovers MER.	110

Liste des figures

Figure I-1. Carte altimétrique de Mars, obtenue à l'aide de l'instrument MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) de la sonde MGS (Mars Global Surveyor), avec la localisation des sites des missions de surface réussies (étoiles jaunes), de celles qui ont échoué (losanges rouges), ainsi que l'emplacement du site prioritaire pour la mission Phoenix.	25
Figure I-2. Epaisseurs de croûte pour les grands types de terrains. [McSween et al., 2003]	26
Figure I-3. Unités géologiques correspondant aux différentes ères. Abréviations pour les âges des unités : N, Noachien ; H, Hespérien ; A, Amazonien ; E : Inférieur (<i>Early</i>) ; L : Supérieur (<i>Late</i>). [Nimmo et Tanaka, 2005].....	27
Figure I-4. Echelle des temps géologiques martiens alternative, basée sur la minéralogie. [Bibring, et al., 2006]	30
Figure I-5. Comparaison des tailles de roue des rovers des missions martiennes MPF, MER et MSL (de gauche à droite), celle des MERs mesurant 25 cm de diamètre. [crédit : NASA]	35
Figure I-6. Site de Spirit et alentours.	37
Figure I-7. Site d'Opportunity et alentours (les contours approximatifs de la zone où les dépôts d'hématite ont été détectés sont tracés en rouge).....	38
Figure I-8. Les différentes parties du rover MER. [crédit : NASA]	39
Figure I-9. Exemple de panorama (cratère Endurance à Meridiani), assemblé à partir d'une mosaïque de plusieurs images Pancam, en couleurs quasi-réelles. Ces couleurs quasi-réelles sont reconstituées à partir des images obtenues avec différents filtres, d'après une modélisation de la perception humaine des couleurs. [crédit : NASA].....	40
Figure I-10. Exemples de spectres obtenus avec la Pancam (11 longueurs d'onde différentes entre 400 et 1000 nm) sur les différentes zones de couleurs des cibles de calibration Pancam de Spirit (en haut) et d'Opportunity (en bas), situées sur le dessus des rovers. [Kinch et al., 2006].....	41

- Figure I-11. Images, prises à plusieurs secondes d'intervalle avec le filtre solaire de la Pancam, d'éclipses de Soleil par Phobos (b, c, d, f) et par Deimos (a, f) [Bell et al., 2005]. Eclipse *phobale* observée pendant la nuit martienne (g) [crédit : NASA]..... 42
- Figure I-12. Exemples de spectres Mini-TES. Le spectre noir correspond aux particules fines produites par l'abrasion, effectuée par le RAT, de la roche Peace (image de gauche) à Gusev. Il est comparé aux spectres obtenus pour les particules fines produites par l'abrasion de Bounce Rock à Meridiani (en bleu) et pour la poussière éolienne de Gusev (en violet). [Ruff et al., 2006] 42
- Figure I-13. Effet du RAT sur la roche Mazatzal à Gusev. Une partie de la surface a été débarrassée de sa poussière à l'aide de plusieurs brossages successifs, mettant à nu un vernis d'altération, et une autre zone a été rabotée, mettant à nu l'intérieur de la roche. [Haskin et al., 2005] 43
- Figure I-14. Exemple d'image obtenue avec le MI, sur la roche Pot of Gold à Gusev. L'image fait environ 3 cm de large. [crédit :NASA] 44
- Figure I-15. Exemple de spectre Mößbauer (nombre de coups en fonction de la vitesse de déplacement de la source de ^{57}Co) obtenu par l'instrument MIMOS sur le site de Gusev (roche Watchtower rabotée), avec identification des contributions des différents minéraux détectés dans cet échantillon (Ol, olivine ; Px, pyroxène, npOx ; oxydes ferriques nanométriques ; Ilm, ilménite ; Hm, hématite ; Gt, goethite). [Morris et al., 2006a] 45
- Figure I-16. Exemples de spectres X obtenus avec l'APXS, sur la roche Mazatzal à Gusev. Le spectre noir correspond à la surface de la roche avec la poussière et le spectre rouge à la surface rabotée. Le S et le Cl sont plus abondants dans l'échantillon non raboté. [Gellert et al., 2004]..... 46
- Figure II-1. Sensibilité pour les éléments chimiques mesurés par l'APXS. Pour les éléments légers, la réponse viendra surtout de la PIXE, alors que pour les éléments plus lourds, elle viendra de la XRF. [Brückner, 2007]..... 50
- Figure II-2. L'effet photoélectrique (exemple de l'atome de Ti) [crédit : Amptek Inc.] ... 50
- Figure II-3. Emission de photons par XRF : photons $K\alpha$ et $K\beta$ à gauche, photons $L\alpha$ et $L\beta$ à droite (exemple de l'atome de Ti). [crédit : Amptek Inc.]..... 51
- Figure II-4. Effet Auger (exemple de l'atome de Ti). [crédit : Amptek Inc.] 52

- Figure II-5. Absorption du rayonnement X incident par la matrice de l'échantillon (à gauche) et réémission caractéristique par les atomes de l'échantillon (à droite). 53
- Figure II-6. Profondeur de pénétration des particules α et des rayons X pour une composition de SiO_2 . L'énergie des photons X et l'énergie initiale (i.e. pour une profondeur nulle) des particules α correspondent à la source d'excitation de l'APXS. Les grandeurs représentées en ordonnée sont l'énergie moyenne des particules α , et l'intensité des rayons X. [Brückner, 2007]..... 54
- Figure II-7. Profondeurs échantillonnées par les photons de XRF et de PIXE détectés par l'APXS, selon les éléments chimiques, en intensités cumulatives (pour un échantillon de composition andésitique). Par exemple, 50 % de l'intensité des rayons X caractéristiques du Na proviennent d'une couche d'épaisseur 0.8 μm , alors que pour le Fe la valeur de cette épaisseur est 22.5 μm . [Rieder et al., 2003] 55
- Figure II-8. Fluorescence secondaire. 56
- Figure II-9. Schéma simplifié des plages d'éléments chimiques pour lesquelles les performances (supposées) des différents modes de détection sont satisfaisantes. 60
- Figure II-10. L'instrument APXS (version MER). [Rieder et al., 2003] 62
- Figure II-11. Largeur à mi-hauteur (du maximum du pic)..... 63
- Figure II-12. Comparaison des performances des APXS des missions MPF et MER (spectres obtenus en laboratoire avec le même échantillon, les durées d'intégration étant indiquées sur la figure). [Rieder et al., 2003] 64
- Figure II-13. Influence de la température sur la qualité des spectres X pour une durée d'intégration similaire, la température étant $<-30^\circ\text{C}$ à gauche et $>-30^\circ\text{C}$ à droite (spectres bruts obtenus sur une même cible, par Spirit)..... 66
- Figure II-14. Spectre du rayonnement X incident de l'APXS avec les différentes contributions des sources radioactives et de certaines parties de l'instrument. [Rieder et al., 2003]..... 69
- Figure II-15. Spectres X obtenus en pointant l'APXS vers l'atmosphère (à différents *sols*). [Gellert et al., 2006] 70
- Figure II-16. Spectre X d'une roche martienne, où sont étiquetées les raies principales ($\text{K}\alpha$) des éléments typiquement mesurés par l'APXS, celle de l'Ar de l'atmosphère martienne, celles du Cu et du Zr de certaines parties de l'instrument, ainsi que les pics de diffusion élastique (E1, E2) et inélastiques (I1, I2, I3) du rayonnement

incident. Le bruit de fond est ajusté grâce à une fonction en escalier (étiquettes 0, 1, 2). [Gellert et al., 2006]	71
Figure III-1. Photo (en couleurs quasi-réelles reconstituées) de la surface circulaire de la roche Mazatzal exposée par le RAT (à gauche), schéma d'une coupe de cette même roche (à droite). [Haskin et al., 2005 ; Catling, 2005].....	75
Figure III-2. Tranchée creusée par Spirit (mosaïque d'images Pancam du <i>sol</i> 81). [crédit : NASA].....	76
Figure III-3. Composants des sols. [Catling, 2005]	76
Figure III-4. Images du MI (3 cm dans la plus grande dimension) montrant des échantillons typiques des différents composants des sols. [Yen et al., 2005]	77
Figure III-5. Prises de vue des cibles de calibration Pancam de Spirit (en haut) et d'Opportunity (en bas) à différents moment de la mission (le numéro de <i>sol</i> est indiqué sur chaque image). Le nettoyage de la poussière qui a eu lieu pour Spirit entre les photos des <i>sols</i> 416 et 417 est clairement visible. [Kinch et al., 2006]	78
Figure III-6. Image du site d'atterrissage de Spirit, prise par l'instrument MOC (Mars Orbiter Camera) de la mission MGS. [crédit : NASA]	79
Figure III-7. Vue (Pancam) du site de Gusev depuis Columbia Memorial Station, avec les airbags dégonflés au premier plan et les Columbia Hills visibles à l'horizon. [crédit : NASA].....	80
Figure III-8. Calendrier de la mission de Spirit (jusqu'au <i>sol</i> 500). Les saisons indiquées sont celles de l'hémisphère Sud martien. [Arvidson et al., 2006]	80
Figure III-9. Panorama (Pancam) du cratère Bonneville, situé à proximité de Columbia Memorial Station, et zoom sur la zone du bouclier thermique de Spirit. [crédit : NASA].....	81
Figure III-10. Coucher de Soleil vu depuis les Columbia Hills (image Pancam). Une partie du Soleil est masquée par le rebord du cratère Gusev, distant d'environ 80 km. [crédit : NASA]	81
Figure III-11. Parcours de Spirit sur le site de Gusev jusqu'au <i>sol</i> 1457 (en haut) et simulation d'une vue en perspective de la zone des Columbia Hills à partir des images MOC (en bas). [crédit : NASA]	82
Figure III-12. Vue de Home Plate avec l'instrument HiRISE (High Resolution Imaging Science Experiment) de la sonde MRO (en haut) et panorama Pancam du rebord de	

plateau de Home Plate (en bas) pris du point indiqué sur la vue HiRISE. [crédit : NASA].....	84
Figure III-13. Image MOC du site d'atterrissage d'Opportunity. [crédit : NASA]	85
Figure III-14. Affleurement de roches visible depuis Challenger Memorial Station, à l'intérieur du cratère Eagle où a atterri Opportunity (image Pancam). [crédit : NASA]	86
Figure III-15. Calendrier de la mission d'Opportunity (jusqu'au <i>sol</i> 500). Les saisons indiquées sont celles de l'hémisphère Sud martien. [Squyres et al., 2006b].....	86
Figure III-16. Images MI des berries dans les roches (en haut à gauche) et dans les sols (en haut à droite). Image Pancam (en bas) de la roche qui a permis d'évaluer la composition des berries : sont visibles une portion de surface brossée quasiment exempte de berries et un léger creux où des berries se sont accumulées. [crédit : NASA].....	88
Figure III-17. Bounce Rock après rabotage (à gauche) et la météorite SNC (EETA79001), dont les compositions sont proches. [crédit : NASA]	89
Figure III-18. Parcours d'Opportunity dans le cratère Endurance (en haut), panorama Pancam de l'affleurement Burns Cliff dans Endurance avec le rover MER en surimpression (en bas). [crédit : NASA]	90
Figure III-19. Images Pancam du bouclier thermique et de Heat Shield Rock (d'une taille voisine de celle d'un ballon de basket-ball). [crédit : NASA]	90
Figure III-20. Parcours d'Opportunity sur le site de Meridiani jusqu'au <i>sol</i> 1425. [crédit : NASA].....	91
Figure III-21. Panorama Pancam du cratère Victoria dans lequel Opportunity est descendu. [crédit : NASA]	92
Figure III-22. Diagramme de classification des roches volcaniques. Les symboles correspondent aux compositions de météorites SNC et de roches martiennes mesurées in-situ (deux évaluations de la composition SFR du site de MPF étant indiquées), alors que le nuage de points correspond aux compositions dérivées des données orbitales de l'instrument TES. [McSween et al., 2006]	93
Figure III-23. Diagramme « Mg/Si vs. Al/Si » (ratios des abondances exprimées en masse d'éléments). Les symboles ronds correspondent aux météorites SNC, les diamants aux roches MER, les carrés noirs à la composition SFR du site de MPF, les carrés	

blancs et gris aux compositions dérivées des données orbitales de l'instrument TES. [McSween et al., 2004].....	94
Figure III-24. Changement de base effectué dans l'ACP, P étant la matrice de passage directe (de la base initiale vers celle des Composantes Principales), dont les colonnes sont les vecteurs principaux exprimés dans la base initiale.	96
Figure III-25. Exemple de dendrogramme obtenu dans le cas simple de points dans un plan (avec la distance euclidienne).....	98
Figure III-26. Image MOC des Columbia Hills (a) avec le parcours de Spirit et les lieux où les indications de pendage ont été déterminées. Coupe géologique (b) avec exagération de l'échelle verticale. [McCoy et al ; 2008]	101
Figure III-27. Stratigraphie de la formation de roches Burns Cliff où 3 unités ont été identifiées (sur des critères sédimentologiques et diagénétiques), délimitées par 2 contacts : Wellington (entre la <i>Lower unit</i> et la <i>Middle unit</i>) et Whatanga (entre la <i>Middle unit</i> et la <i>Upper unit</i>). Le contact Wellington serait lié à l'érosion éolienne (surface de déflation) alors que le contact Whatanga serait directement lié à la diagenèse des roches et pourrait correspondre à l'ancien niveau d'une nappe phréatique. [Grotzinger et al., 2005]	102
Figure IV-1. Comparaison des abondances des éléments majeurs (exprimées en % de masses d'oxydes) pour des basaltes martiens analysés par MER, des SNC et les échantillons rabotés de Meridiani (jusqu'au <i>sol</i> 720). [McCollom et Hynek, 2007]	105
Figure IV-2. Vue du Cerro Negro (Nicaragua) à quelques km de distance (a), depuis le pied du volcan (b), et vue de l'intérieur d'un des cratères, avec les fumerolles acides (c). [crédit : moi-même]	106
Figure IV-3. Diagramme ternaire {Mg+Ca+Fe; Si+Al; S} (a), réalisé à partir des abondances molaires, avec les compositions des SNC basaltiques, les compositions basaltiques mesurées par les rovers MER, les compositions des échantillons rabotés de Meridiani et une composition théorique (<i>salt-free endmember</i>) intermédiaire utilisée dans le modèle proposé par l'équipe MER. Comparaison du modèle sédimentaire/évaporitique (b) de l'équipe MER et du modèle volcanique/hydrothermal (c) [McCollom et Hynek, 2005] sur une partie du diagramme ternaire (le petit parallélogramme identifié sur le diagramme complet). [McCollom et Hynek, 2007 - Figures modifiées]	107

Figure IV-4. Chronologie des événements relatifs à la diagenèse des roches de Meridiani (dans le modèle de l'équipe MER). [McLennan et al., 2005]	111
--	-----

Notations

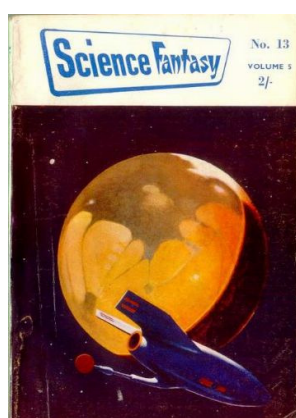
ACP	Analyse en Composantes Principales
APXS (MPF)	Alpha Proton X-ray Spectrometer
APXS (MER)	Alpha-Particle X-ray Spectrometer
CCD	Charge-Coupled Device
CCT	Compositionnal Calibration Target
ChemCam	Chemistry Camera
CRISM	Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars
ESA	Agence Spatiale Européenne
FWHM	Full Width at Half Maximum
GRS	Gamma Ray Spectrometer
GSS	Gamma Subsystem
Hazcam	Hazard Avoidance Camera
HEND	High-Energy Neutron Detector
HiRISE	High Resolution Imaging Science Experiment
HSR	Heat Shield Rock
IDD	Instrument Deployment Device
IR	Infrarouge
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
MER	Mars Exploration Rover
MGS	Mars Global Surveyor
MI	Microscopic Imager
MIMOS	Mößbauer Miniaturized Spectrometer
Mini-TES	Miniature Thermal Emission Spectrometer
MOC	Mars Orbiter Camera
MOLA	Mars Orbiter Laser Altimeter
MPF	Mars Pathfinder

MRO	Mars Reconnaissance Orbiter
MSL	Mars Science Laboratory
MSM	Mars Scout Missions
MSR	Mars Sample Return
NASA	National Aeronautics and Space Administration
Navcam	Navigation Camera
NS	Neutron Spetrometer
OMEGA	Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité
Pancam	Panoramic Camera
PDS	Planetary Data System
PIXE	Particle Induced X-ray Emission
PLD	Polar Layered Deposits
PMA	Pancam Mast Assembly
RAT	Rock Abrasion Tool
SFR	Soil Free Rock
SNC	Sherghottites-Nakhlites-Chassignites
TES	Thermal Emission Spectrometer
T&G	Touch and Go
UTC	Temps Universel Coordonné
UV	Ultraviolet
XRF	X-ray Fluorescence

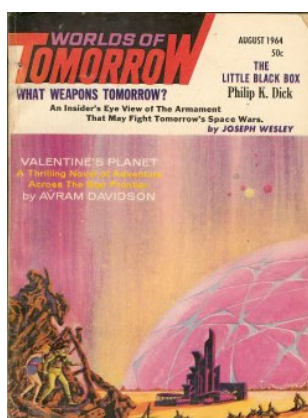
Introduction

Mars fascine.

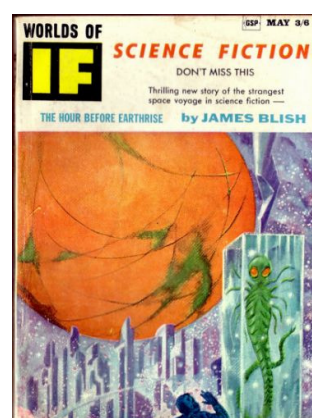
Cette planète a intrigué les hommes dès l'antiquité, notamment par sa couleur rouge et ses mouvements rétrogrades. Pourtant, elle n'est longtemps restée qu'un point dans le ciel, jusqu'à ce que Galilée¹ inaugure la grande saga des observations martiennes à l'aide de sa fameuse lunette. Mais c'est surtout à partir du XIX^{ème} siècle, lorsque le perfectionnement des instruments astronomiques a permis d'observer les premiers détails de sa surface, que Mars a vraiment commencé à fasciner les Terriens.



1955



1964



1967

Couvertures de magazines de science-fiction, illustrant l'impact du mythe des canaux martiens sur la culture populaire.

Le mythe des canaux martiens a tout particulièrement contribué à enflammer l'imagination populaire (il est à noter que l'eau de Mars constituait déjà un sujet de préoccupation !). Rappelons pour la petite histoire que le terme italien de *canali* a été utilisé pour la première fois en 1858 par un astronome italien, le Père Angelo Secchi², pour désigner ce qu'il prenait pour de vastes étendues d'eau, sans pour autant faire mention de formations véritablement rectilignes. C'est un de ses élèves, Giovanni Schiaparelli³, qui a représenté en 1877 les fameux *canali* sous forme de lignes droites sur sa carte de Mars, établie d'après ses propres observations. A cette occasion, il n'a pas prétendu que ces canaux étaient artificiels, mais cela était suffisant pour lancer la

¹ Galileo Galilei (1564-1642) : physicien et astronome italien, célèbre notamment pour la défense de sa conception héliocentrique de l'univers.

² Pietro Angelo Secchi (1818-1878) : astronome (et prêtre) italien.

³ Giovanni Virginio Schiaparelli (1835-1910) : astronome italien, à l'origine du mythe des canaux martiens.

polémique ! L'hypothèse des canaux d'irrigation a connu un certain succès auprès de certains astronomes, un de ses plus fervents défenseurs étant Percival Lowell⁴. Dès lors, de nombreuses œuvres de science-fiction ont été consacrées à nos voisins martiens, comme la célèbre *Guerre des mondes* de H.G. Wells⁵, publiée en 1897, qui évoque l'invasion de la Terre par les Martiens, et dont l'adaptation radiophonique par Orson Welles⁶ en 1938 déclencha une véritable panique aux Etats-Unis. Si les observations astronomiques du début du XX^{ème} siècle entament déjà sérieusement le mythe des canaux ou d'une quelconque civilisation martienne, il aura sans doute fallu attendre les photos des premières sondes martiennes, à partir de Mariner 4 en 1965, pour en convaincre définitivement le grand public.



Timbre soviétique évoquant la mission Mars 2 qui atteignit la planète rouge en 1971. Elle comportait un orbiteur qui renvoya de nombreuses données, ainsi qu'un atterrisseur qui fut le premier objet construit par l'homme à *toucher* la surface martienne (en l'occurrence, il s'agit malheureusement d'un *crash*). Les canaux martiens sont dessinés alors que leur existence n'était plus à l'ordre du jour au sein de la communauté scientifique, mais il faut bien leur reconnaître un indéniable esthétisme !

Clôturons maintenant cette mise en appétit *science-fiction* et rentrons dans le vif du sujet : dans ce document, il ne sera guère question de petits hommes verts envahissant notre belle planète bleue... mais plutôt de petit rovers gris partant à la conquête de la planète rouge !

Depuis Mariner 4, de nombreuses sondes ont été envoyées vers Mars. Malgré un certain nombre d'échecs malheureux, une quantité considérable de données a été récoltée et notre connaissance de Mars s'est considérablement améliorée. Une partie du mythe martien a d'ailleurs été brisée lorsque l'atterrisseur Viking 1 a renvoyé en 1976 les premières images

⁴ Percival Lowell (1855-1916) : riche astronome amateur américain, connu pour sa défense de l'hypothèse des canaux martiens, ainsi que pour avoir initié les recherches qui ont abouti à la découverte de Pluton.

⁵ Herbert George Wells (1866-1946) : écrivain britannique, célèbre surtout (aujourd'hui) pour ses romans de science-fiction.

⁶ George Orson Welles (1915-1985) : réalisateur, acteur, producteur et scénariste américain (pour le cinéma, le théâtre, la radio et la télévision).

prises depuis la surface, révélant un paysage désolé et aride. Mais si l'eau liquide n'est aujourd'hui plus présente à la surface de Mars, il semble désormais admis qu'elle y a coulé dans le passé et qu'elle est responsable de la formation de nombre des caractéristiques géomorphologiques que les orbiteurs martiens ont permis d'observer. En ce qui concerne les Martiens, les ambitions ont dû être revues à la baisse. Néanmoins, les programmes d'exploration martienne se focalisent surtout sur les endroits où l'eau a pu jouer un rôle dans le passé de Mars, afin de trouver des sites où les conditions auraient pu être favorables à la vie. Et la mission Mars Exploration Rover (MER) n'échappe pas à la règle...



**Image prise par l'atterrisseur Viking 1 à Chryse Planitia.
[crédit : NASA]**

Les objectifs scientifiques de la mission MER consistent en effet à étudier la géologie des sites d'atterrissage choisis, essentiellement afin de rechercher des indices d'une éventuelle présence passée de l'eau. Le choix des sites et la sélection des instruments de la charge utile scientifique sont évidemment étroitement liés à cette quête aqueuse.

Cette thèse est basée sur l'étude des données géochimiques de la mission MER. Ses objectifs concernent ainsi la caractérisation de la composition des matériaux rencontrés par les rovers à la surface de Mars, et l'identification des processus d'altération et de diagenèse propres à l'environnement martien.

Le présent mémoire est divisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous verrons dans quel contexte et avec quels objectifs Spirit et Opportunity, les deux rovers jumeaux de la mission MER, sont partis à la conquête des sites de leurs missions respectives, dans le cratère de Gusev et dans les plaines de Meridiani. Nous présenterons une synthèse de l'histoire géologique supposée de la planète Mars, des principaux événements qui lui sont associés, ainsi qu'un aperçu des données disponibles à ce jour sur la géochimie martienne. Une fois faites les présentations avec Mars, ce sera alors le moment d'évoquer la mission MER, et de décrire ses objectifs

scientifiques, les sites de Gusev et Meridiani et les raisons de leur sélection, ainsi que les différents éléments de la charge utile scientifique des rovers.

Le deuxième chapitre sera consacré plus particulièrement à l'Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) qui équipe chacun des rovers. Après avoir expliqué le principe de la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie et dressé l'historique de son utilisation dans l'exploration du système solaire, nous décrirons cet instrument puis verrons comment, grâce à cette méthode de spectrométrie, il permet d'avoir accès à la composition chimique des roches et des sols martiens.

Le troisième chapitre sera l'occasion de présenter le jeu de données géochimiques récolté par les deux rovers MER au cours de leurs aventures respectives sur les sites de Gusev et Meridiani (notons au passage, dès cette introduction, que Spirit et Opportunity sont toujours en opération sur la surface martienne à l'heure où ces lignes sont rédigées). Nous expliquerons ensuite l'approche originale d'analyse multidimensionnelle qui a été choisie pour analyser ces données. Les principes de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) seront exposés ainsi que la méthode utilisée pour effectuer une classification des échantillons. Nous présenterons les résultats obtenus grâce à cette approche et montrerons entre autres comment ils nous ont incités à tester un modèle d'altération particulier.

La quatrième partie concernera ce modèle numérique géochimique d'altération de basalte martien par un brouillard acide de SO_3 . Après avoir décrit le modèle et ses hypothèses, nous comparerons les résultats qu'il a permis d'obtenir aux données des rovers martiens et nous verrons quelles en sont les implications, au niveau de la géologie des sites de la mission MER et, plus généralement, par rapport à l'histoire géologique martienne.

Bonne lecture martienne !

Chapitre I

La mission MER à la découverte de la planète Mars

I-1. La planète Mars

I-1.1. Aperçu de la géographie martienne

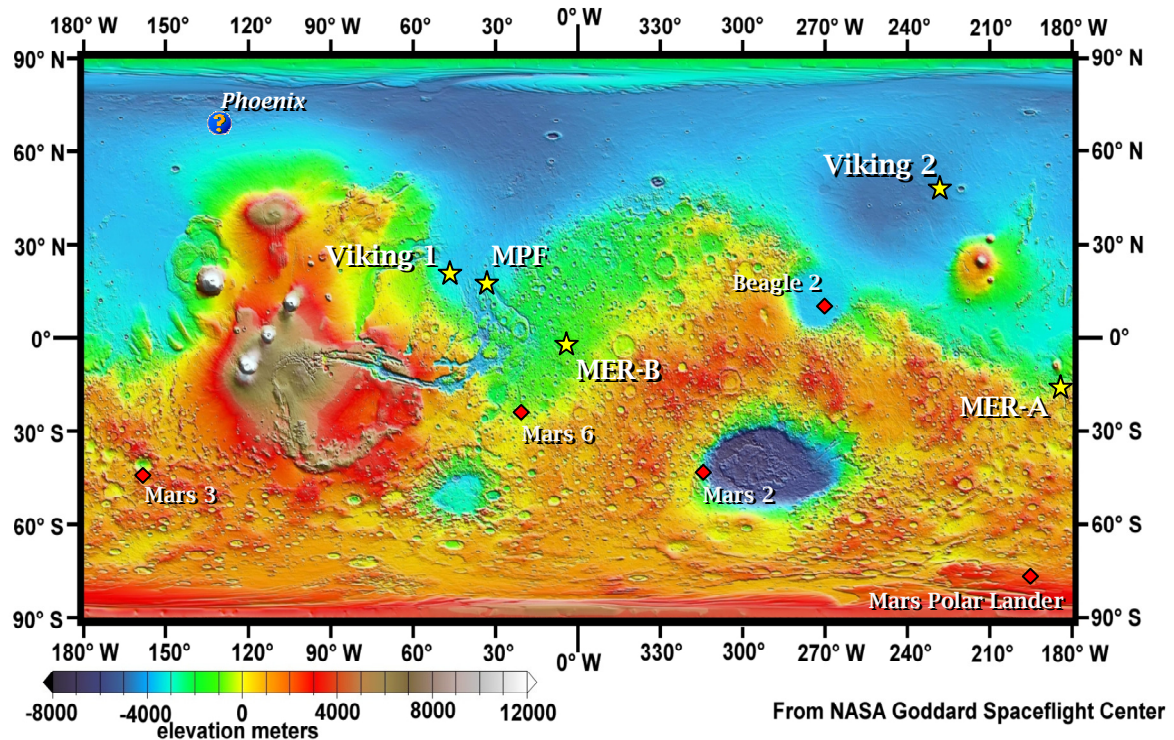


Figure I-1. Carte altimétrique de Mars, obtenue à l'aide de l'instrument MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) de la sonde MGS (Mars Global Surveyor), avec la localisation des sites des missions de surface réussies (étoiles jaunes), de celles qui ont échoué (losanges rouges), ainsi que l'emplacement du site prioritaire pour la mission Phoenix.

L'aspect le plus flagrant de la géographie martienne est la **dissymétrie Nord-Sud**, tant sur le plan morphologique que topographique (Figure I-1). Dans l'hémisphère Sud se trouvent des terrains cratérisés anciens et d'altitude élevée (les **Highlands**), alors que dans l'Hémisphère Nord se trouvent des terrains d'apparence plus lisse et d'altitude plus basse (les **Lowlands**). Un troisième grand type de terrain fait exception à cette règle : il s'agit des grandes **provinces volcaniques de Tharsis et d'Elysium**. Ces trois grandes zones

présentent des épaisseurs de croûte très différentes (Figure I-2). L'origine de cette dichotomie crustale Nord-Sud reste une énigme. Les scientifiques sont partagés entre une hypothèse interne, liée à la convection dans le manteau martien, et une hypothèse externe, liée aux impacts [McGill et Squyres, 1991].

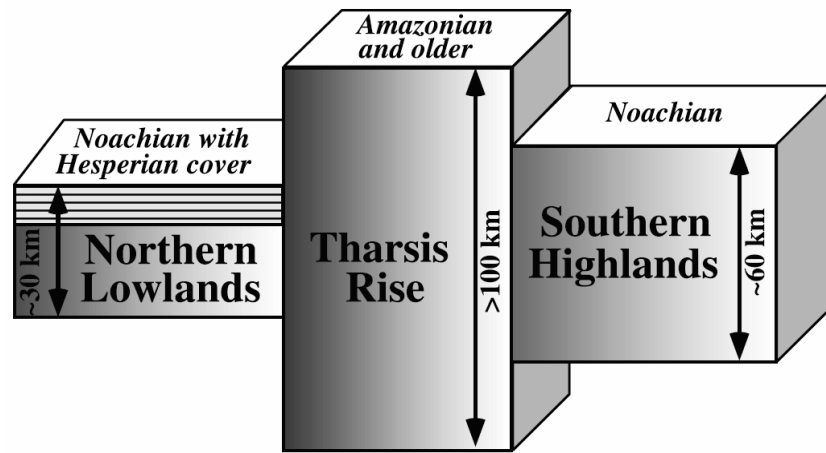


Figure I-2. Epaisseurs de croûte pour les grands types de terrains.
[McSween et al., 2003]

Notons qu'en dépit de cette dichotomie Nord-Sud, les Highlands du Sud dominant en moyenne les Lowlands du Nord d'environ 5km, on trouve le point le plus bas du globe martien dans l'hémisphère Sud, au fond du bassin d'impact d'Hellas, et le point culminant dans l'hémisphère Nord, au sommet du gigantesque volcan bouclier d'Olympus Mons. Les édifices volcaniques sont d'ailleurs nombreux à la surface de Mars, et certains d'entre eux atteignent des proportions bien plus importantes que celles de leurs modestes cousins terrestres. Le développement de ces gigantesques volcans aurait été favorisé par l'absence de tectonique des plaques sur Mars [Werner et al., 2006].

Mars possède aussi des calottes polaires [Herkenhoff et al., 2006]. Les calottes permanentes sont formées d'une couche de glace d'eau, qui repose sur des dépôts stratifiés (PLD pour *Polar Layered Deposits*), composés en alternance de couches de glace d'eau et de poussière. Une calotte saisonnière de glace de CO₂ se dépose par-dessus chaque année, par condensation depuis l'atmosphère. De plus, au niveau de la calotte Sud, il reste en toute saison une calotte résiduelle de CO₂. L'existence de cette calotte résiduelle est probablement liée aux caractéristiques de l'orbite martienne, qui impliquent que l'hiver est plus long dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord.

I-1.2. Histoire géologique de Mars

I-1.2.1. Eres géologiques martiennes d'après l'observation des cratères d'impact

Lorsque la sonde Mariner 9 s'est approchée de Mars, en novembre 1971, la planète rouge s'était cachée derrière une énorme tempête de poussière. Mais la patience de la sonde a été récompensée: la vue s'est dégagée en mars 1972. A partir des nombreuses images prises depuis l'orbite par Mariner 9, l'observation des cratères d'impact à la surface de Mars a

permis de définir trois âges géologiques [Scott et Carr, 1978]. L'âge relatif d'une surface planétaire est en effet déterminé grâce au comptage du nombre de cratères d'impact en fonction de leur taille (les zones les plus cratérisées étant les plus anciennes). Les noms de ces périodes géologiques viennent de trois terrains de référence. Par ordre chronologique, on trouve le Noachien (d'après Noachis Terra), l'Hespérien (d'après Hesperia Planum) et l'Amazonien (d'après Amazonis Planitia). Des subdivisions plus fines [Tanaka, 1986] ont été ensuite effectuées à l'aide des images prises par les orbiteurs Viking 1 et 2 à partir de 1976. Voici les huit périodes finalement définies, par ordre chronologique : le Noachien inférieur, moyen, et supérieur, l'Hespérien inférieur et supérieur, l'Amazonien inférieur, moyen, et supérieur. La carte de la Figure I-3 présente les âges des grandes unités de la surface martienne.

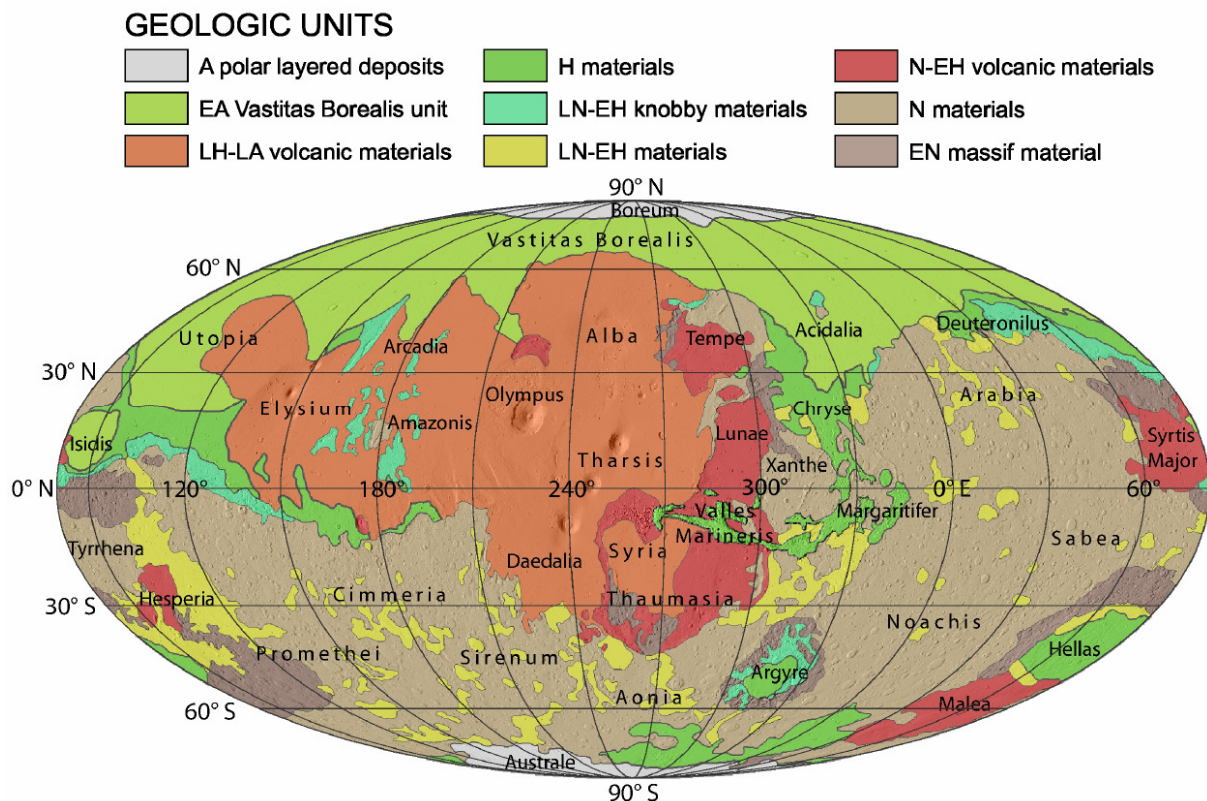


Figure I-3. Unités géologiques correspondant aux différentes ères.

Abréviations pour les âges des unités :

N, Noachien ; H, Hespérien ; A, Amazonien ; E : Inférieur (*Early*) ; L : Supérieur (*Late*).

[Nimmo et Tanaka, 2005]

Il y a par contre une incertitude sur les variations du taux de cratérisation au cours du temps, et les avis sur les dates absolues divergent quelque peu. Notons que l'âge de cristallisation des météorites SNC (cf § I-1.3.1.1) est également pris en compte pour cette datation absolue. D'après des publications récentes [Hartmann et Neukum, 2001 ; Hartmann, 2005], les limites probables entre les ères géologiques seraient :

- de -3.7 à -3.5 Ga pour la limite Noachien-Hespérien,
- de -3.3 à -2.0 Ga pour la limite Hespérien-Amazonien.

I-1.2.2. Principaux événements au cours des différentes ères

L'histoire géologique martienne est loin d'être connue avec précision ou de faire l'objet d'un consensus chez les scientifiques. Présentons succinctement les principales étapes les plus largement admises aujourd'hui, pour chaque ère géologique martienne.

I-1.2.2.1. Le Noachien

Le bombardement météoritique, quoique décroissant avec le temps, reste toutefois intense pendant l'ère Noachienne. C'est au Noachien inférieur que les principaux bassins d'impact se forment, comme ceux d'Hellas et d'Argyre dans l'hémisphère Sud. Le volcanisme devait déjà jouer un rôle important au cours du Noachien [Jakosky et Phillips, 2001]. La formation du dôme volcanique de Tharsis a probablement débuté au Noachien moyen ou supérieur [Jakosky et Phillips, 2001] même si son activité a perduré bien plus tard.

Lors du Noachien moyen et supérieur, la planète aurait été soumise à une érosion intense qui expliquerait la présence des fameuses vallées ramifiées observées dans les Highlands du Sud. L'eau semble être l'agent d'érosion le plus probable. Mais cela n'est pas évident, d'autant plus que les conditions de pression et de température régnant actuellement sur la surface martienne ne sont pas favorables à la présence d'eau liquide, sauf peut-être en certains endroits [Haberle et al., 2001]. L'érosion par des fluides plus exotiques (CO₂ liquide, SO₂ liquide, hydrocarbures liquides) a ainsi été envisagée. L'hypothèse de l'eau s'est finalement avérée la plus probable [Carr, 1996]. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la formation de ces réseaux de vallées: une érosion de surface par des eaux de ruissellement, ou des effondrements liés à la présence d'eaux souterraines [Carr, 1996]. Les Highlands du Sud n'ont pas subi de resurfaçage majeur depuis cette époque et sont extrêmement cratérisés.

Le magnétomètre de Mars Global Surveyor (MGS) a observé des anomalies magnétiques dans les Highlands du Sud, liées à l'aimantation rémanente des roches dans les premiers 50 km de croûte [Ness et al., 1999 ; Zuber et al., 2000], qui ont fait penser aux fameuses bandes magnétiques des planchers océaniques terrestres. Certains scientifiques ont ainsi été tentés d'expliquer ce résultat avec une tectonique des plaques martienne, opérant à l'époque où la dynamo martienne (et donc le champ magnétique) était toujours active. Des contextes de zones de convergence [Connerney et al., 1999] et de divergence [Fairen et al., 2002] de plaques ont été envisagés, mais ces hypothèses ne sont pas vraiment validées par des arguments géologiques ou géodynamiques convaincants [Nimmo et Tanaka, 2005]. Si jamais tectonique des plaques il y a eu lors de la prime jeunesse de Mars, il a été suggéré que sa cessation soit liée à la dichotomie Nord-Sud. Il pourrait s'agir d'une conséquence de l'extension de la surface occupée par les Highlands, qui possèdent une croûte épaisse (Figure I-2), au-delà d'un seuil critique où la tectonique des plaques se bloquerait [Lenardic et al., 2004].

I-1.2.2.2. L'Hespérien

On ne retrouve plus de vallées ramifiées dans les terrains de l'ère Hespérienne, ce qui suggère que les conditions climatiques n'étaient plus favorables à une telle érosion à ce moment-là. C'est par contre au cours de cette ère que se forment les chenaux de débâcle [Jakosky et Phillips, 2001], comme celui de Ma'adim Vallis qui est connecté au cratère de

Gusev (cf § I-2.2.2). L'activité volcanique de Tharsis a quant à elle continué tout au long de l'Hespérien. La formation du réseau de canyons de Valles Marineris serait une conséquence tectonique du soulèvement du dôme de Tharsis (ces canyons auraient ensuite été agrandis par l'érosion).

De même que pour les vallées ramifiées du Noachien, des agents d'érosion autres que l'eau (CO_2 liquide, SO_2 liquide, hydrocarbures liquides, laves fluides, vent) ont été envisagés pour expliquer la formation des chenaux de débâcle. C'est une fois encore l'hypothèse de l'eau qui est apparue la plus probable [Carr, 1996], mais le mode de formation des chenaux diffère selon les cas. Certains chenaux se seraient ainsi formés lors de vidanges catastrophiques de retenues naturelles d'eau. D'autres, par contre, seraient la conséquence de la libération brutale d'eaux souterraines sous pression. Le deuxième type de formation concerne les chenaux prenant leur source dans les terrains dits chaotiques, qui résulteraient ainsi de l'effondrement de la surface recouvrant les aquifères dont l'eau a été relâchée [Carr, 1996].

Beaucoup de ces chenaux de débâcle se déversent vers les Lowlands de l'hémisphère Nord, qui datent eux aussi de l'Hespérien. Leur aspect relativement lisse et leur faible altitude ont laissé penser que l'eau qui s'y est déversée aurait pu s'accumuler pour former un océan boréal pérenne. La thèse de l'océan [Head et al., 1999] reposait entre autres sur l'interprétation de certains reliefs comme des lignes de rivage. Malgré la belle teinte bleue des terrains de basse altitude sur la carte topographique MOLA (Figure I-1), cette interprétation a par la suite été mise en doute [Withers et Neumann, 2001]. L'aspect lisse des Lowlands pourrait quant à lui s'expliquer sans paléo-océan, soit par un resurfaçage principalement volcanique [Zuber, 2001], soit par un transport fluvial de sédiments lié aux chenaux de débâcle mais n'impliquant pas la formation d'un océan [Jakosky et Phillips, 2001]. Mais la thèse de l'océan n'a pas été totalement abandonnée, puisque le débat concernant l'interprétation des possibles lignes de rivage vient d'être relancé, en faveur de l'océan [Perron et al., 2007].

I-1.2.2.3. L'Amazonien

Les inondations catastrophiques se sont certainement poursuivies lors de l'Amazonien inférieur, mais nettement moins fréquemment qu'au cours de l'Hespérien. L'activité volcanique a diminué elle aussi de manière radicale. Néanmoins, d'après des observations récentes, certaines parcelles de terrain d'Olympus Mons ont été datées d'environ 2 Ma [Neukum et al., 2004], et l'âge de la surface de certains édifices volcaniques (aux dimensions plus modestes que celles d'Olympus Mons) situés à proximité de la calotte polaire Nord a été estimé à une valeur entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines de milliers d'années [Neukum et Van Gasselt, 2006]. Il s'agit d'âges si récents (à l'échelle géologique) que cela suggère que ces volcans pourraient éventuellement être toujours actifs ! Mais il s'agit probablement d'une activité mineure. A l'échelle de Mars, le volcanisme a décliné dès l'Amazonien inférieur, laissant ainsi les vents se charger du modelage récent des paysages martiens. L'activité éolienne est en effet le principal processus qui a remanié le décor pendant l'Amazonien moyen et supérieur sur la majeure partie de la surface de Mars, à l'exception notable des zones polaires. C'est au niveau des calottes polaires (Nord et Sud) qu'on trouve les PLD (cf § I-1.1), composés en alternance de couches de glace d'eau et de poussière. Leur origine est mal connue mais ils sont

certainement liés aux variations climatiques, elles-mêmes liées aux variations de l'obliquité et des paramètres orbitaux de Mars. Toujours est-il que la formation de ces dépôts a continué jusqu'à l'Amazonien supérieur [Herkenhoff et Plaut, 2000]. Si les PLD de la calotte Sud semblent être stables depuis environ 10 Ma, ceux de la calotte Nord pourraient par contre être encore actifs de nos jours. La mission Phoenix, dont le site d'atterrissage (voir site prioritaire sur la Figure I-1) est situé à une latitude supérieure à 65°N [Arvidson et al., 2007], devrait justement nous permettre d'en savoir plus (l'arrivée de la sonde a eu lieu le 25/05/08).

I-1.2.3. Proposition d'une autre échelle basée sur la minéralogie

Sur la base des données minéralogiques recueillies depuis 2004 par l'instrument OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) de la mission Mars Express, une nouvelle échelle des temps géologiques martiens a été proposée [Bibring et al., 2006]. Elle est également divisée en trois ères majeures (Figure I-4), avec une phase de transition (*Mars Global Change*) entre les deux premières. Par ordre chronologique, cette échelle alternative comporte : le Phyllosien, le Theiikien et le Siderikien. Cette fois-ci, minéralogie oblige, les noms des ères sont inspirés des minéraux qui les caractérisent. Notons enfin que, même si OMEGA avait déjà balayé 90 % de la planète rouge lorsque cette échelle a été proposée [Bibring et al., 2006], les zones où les minéraux concernés par ce scénario ont été détectés ne représentent qu'une petite partie de la surface martienne. Cette échelle alternative pourrait donc être amenée à subir quelques révisions lors de futures observations.

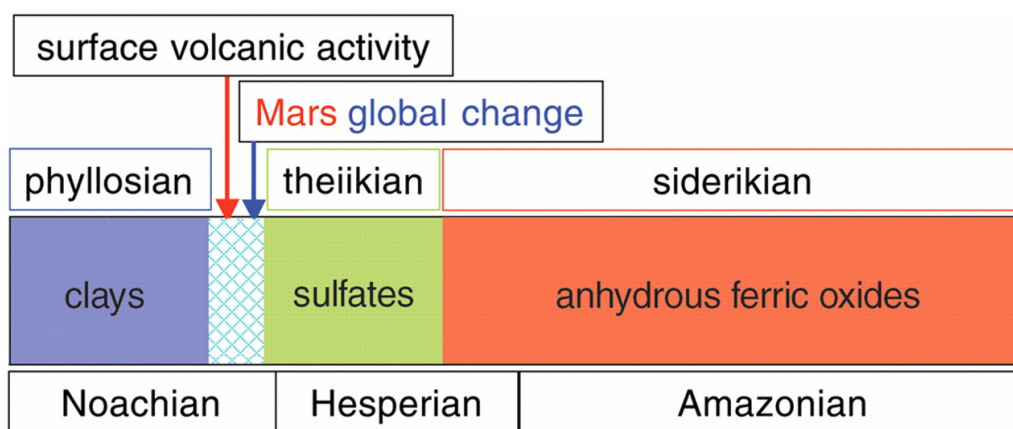


Figure I-4. Echelle des temps géologiques martiens alternative, basée sur la minéralogie. [Bibring, et al., 2006]

I-1.2.3.1. Le Phyllosien

Le Phyllosien, d'après *phyllos* (*feuille* en grec), est l'ère des phyllosilicates (silicates à structure feuilletée) hydratés, et plus précisément des argiles (Figure I-4). Les zones où des argiles ont été détectées correspondent à des terrains anciens (du Noachien). Ils se sont vraisemblablement formés en surface (ou du moins à proximité de celle-ci) au cours d'une longue période d'altération aqueuse. Une formation plus en profondeur n'est toutefois pas totalement exclue (par exemple par hydrothermalisme).

I-1.2.3.2. Le Theiikien

Le Theiikien, d'après *theiikos* (*sulfate* en grec), est l'ère des sulfates (Figure I-4). Ils se seraient formés dans un environnement acide, en surface, les sulfates détectés se formant préférentiellement par des processus d'évaporation. Leur formation requiert non seulement de grandes quantités d'eau (c'était déjà le cas pour le Phyllosien) mais aussi une importante source de soufre. Le dégazage volcanique a pu fournir l'apport de soufre nécessaire. Ces conditions ont permis l'altération des minéraux mafiques, et des phyllosilicates formés au cours du Phyllosien. Un changement radical des conditions climatiques à la surface de Mars (*Mars Global Change*) aurait donc eu lieu entre le Phyllosien et le Theiikien (Figure I-4), sans doute lié à un pic d'activité volcanique.

Cet épisode d'altération acide expliquerait également l'absence de carbonates en grandes quantités à la surface de Mars (ils n'ont pas été détectés à ce jour par OMEGA, malgré sa capacité de les détecter, même en faibles proportions), s'ils se sont jamais formés. S'il est probable que Mars, au Noachien, ait possédé une atmosphère dense de CO₂ et que l'eau liquide ait circulé à sa surface [Chassefière et al., 2007], il reste à déterminer ce qu'il en est advenu. Les rôles respectifs du piégeage en subsurface de l'eau et du CO₂ (sous forme de carbonates) et de l'échappement atmosphérique (sous l'action du vent solaire), pour expliquer leur disparition, ne sont pas encore bien connus. Notons que cette question est elle-même liée à l'histoire de l'activité interne de Mars et à l'arrêt de sa dynamo, le champ magnétique qu'elle induit limitant l'érosion de l'atmosphère [Chassefière et al., 2007].

I-1.2.3.3. Le Siderikien

Le Siderikien, d'après *siderikos* (*ferrique* en grec), est l'ère des oxydes ferriques anhydres (Figure I-4). Ils se seraient formés par une lente altération atmosphérique, en surface, sans que l'eau ne joue un rôle majeur à l'échelle de la planète. Ce type d'altération devait être déjà actif au cours du Phyllosien et du Theiikien, mais son efficacité était nettement surpassée par les processus qui ont permis la formation des phyllosilicates et des sulfates. Les vents se chargent ensuite de redistribuer ces oxydes ferriques sur toute la planète.

I-1.3. Données disponibles sur la géochimie de Mars

I-1.3.1. Données orbitales

Des informations sur la composition chimique de la surface de Mars ont été obtenues depuis l'orbite, grâce à des instruments qui mesurent directement l'abondance de certains éléments chimiques (souvent avec une résolution spatiale faible), ou indirectement d'après des instruments qui mesurent la minéralogie.

I-1.3.1.1. Mesures directes d'abondances chimiques

Les spectromètres γ des missions soviétiques Mars 5 et Phobos 2 ont fourni les premières indications sur la composition chimique de certaines zones de la surface martienne [Surkov et al., 1980 ; 1989] respectivement en 1974 et en 1989. Mais pour avoir de véritables cartes d'abondances chimiques depuis l'orbite, il a fallu attendre les données de l'instrument GRS (Gamma Ray Spectrometer) de la sonde Mars Odyssey à partir de 2002. Cet acronyme, laissant penser à un unique instrument, désigne en fait une suite

d'instruments [Boynton et al., 2004], comportant un spectromètre γ et deux spectromètres neutron : Gamma Subsystem (GSS), Neutron Spectrometer (NS) et High-Energy Neutron Detector (HEND). Des cartes d'abondances ont été obtenues pour plusieurs éléments (Cl, Fe, H, K, Si et Th) à une résolution spatiale d'environ 500 km [Boynton et al., 2007]. De telles données sont délicates à comparer aux données de composition in-situ pour des questions d'échelle spatiale et de profondeur échantillonnée (quelques dizaines de cm pour GRS) [Karunatillake et al., 2007].

I-1.3.1.2. Mesure de la minéralogie

Les informations obtenues sur la minéralogie martienne depuis l'orbite l'ont été par spectrométrie dans les domaines visible et IR (infrarouge). Selon les missions et les instruments, les observations ont été réalisées sur différentes plages de longueurs d'onde, à différentes résolutions spatiales et spectrales (Tableau I-1). Le principe consiste à identifier des signatures minérales dans les spectres mesurés. L'instrument TES a été le premier de ce type à cartographier la plupart de la surface de Mars. Les signatures minérales qu'il a identifiées semblent être surtout typiques de roches ignées, même si des effets d'altération ne sont pas exclus [Rogers et al., 2007]. Il a également détecté d'autres minéraux, dont de l'hématite (cf §I-2.2.3.1). Plus récemment, l'instrument OMEGA de Mars Express a lui aussi balayé la majeure partie de la surface de Mars, et de nouveaux minéraux, dont des argiles et des sulfates [Bibring et al., 2006], ont été détectés (cf §I-1.2.3). Enfin, l'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) [Murchie et al., 2004] de MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) effectuée depuis fin 2006 des mesures à haute résolution spatiale dans certaines régions martiennes.

<i>Mission</i>	<i>Instrument Name</i>	<i>Operational Dates</i>	<i>Spectral coverage</i>	<i>Spatial Resolution</i>	<i>No. Spectral Bands</i>	<i>Reference</i>
Mariner 4	IRS	14 Jul 1965	VIS	-	-	-
Mariner 6/7	IRS	1969	1.9-14.4 μ m	-	4 channels	(Kirkland <i>et al.</i> , 2000)
Mariner 9	IRIS	1971	5-50 μ m	-	-	(Hanel <i>et al.</i> , 1972)
Viking	IRTM	1977-1982	5-50 μ m	20km	-	(Hunt <i>et al.</i> , 1980)
Phobos	ISM	1989	0.77-3.14 μ m	20km	-	(Bibring 1989)
Mars Global Surveyor	TES	1997-present	5-50 μ m	2km	7 channels	(Christensen 2000)
Mars Odyssey	THEMIS	2001-present	VIS and TIR Multispectral	20m	10 VIS, 5 TIR channels	(Christensen 2004)
Mars Express	OMEGA	2004-present	0.35-5.1 μ m	3-5km	484 channels	(Bibring <i>et al.</i> , 2005)
Mars Recon Orbiter	CRISM	2006-present	0.36-3.92 μ m	15m-200m	570 channels	(Murchie <i>et al.</i> , 2004)

Tableau I-1. Spectromètres conçus pour étudier les minéraux de surface et ayant renvoyé des données de puis l'orbite martienne.
[Browne et Storrie-Lombardi, 2006]

Déterminer la composition chimique de la surface à partir des données minéralogiques n'est pas possible. Néanmoins, elles fournissent indirectement des indications sur la chimie (à une résolution spatiale meilleure que celle des données de spectrométrie γ ou neutron).

I-1.3.2. Météorites SNC

Il s'agit de fragments de roches éjectés de Mars (lors d'impacts) puis récupérés sur Terre. Les SNC (Sherghottites-Nakhlites-Chassignites, pour les trois catégories principales) [McSween, 1994 ; Lodders, 1998] tiennent leur dénomination des lieux de découverte des

trois premières météorites (supposées) martiennes dont la chute a été véritablement observée : Chassigny (France) en 1815, Shergotty (Inde) en 1865 et Nakhla (Egypte) en 1911. La chute de la plupart des autres météorites SNC n'a en revanche pas été observée. Elles ont été collectées un peu partout dans le monde (notamment en Antarctique) et on continue encore à en découvrir.

Ce sont des âges radiométriques relativement jeunes (interprétés comme des âges de cristallisation) et la similitude de la composition des inclusions gazeuses avec celle de l'atmosphère mesurée à la surface de Mars par les atterrisseurs Viking qui ont conduit à proposer une origine martienne pour les météorites SNC. De plus, la composition chimique des SNC (correspondant à un corps différencié) et la présence d'inclusions gazeuses (impliquant une atmosphère) n'étaient pas compatibles avec une provenance d'un petit corps [Treiman et al., 2000].

ALH84001, devenue célèbre lorsque certains scientifiques crurent y avoir identifié des traces de vie bactérienne (avant que cette hypothèse ne soit ensuite mise en doute), est la seule SNC à ne pas être classée parmi les Shergottites, les Nakhrites ou les Chassignites. C'est la météorite martienne la plus ancienne, avec un âge de ~4.5 Ga [McSween et al., 2003]. A l'exception du cas particulier d'ALH84001, un âge relativement jeune, entre 175 Ma et 1.3 Ga, est le plus souvent proposé pour les autres SNC [McSween et al., 2003], ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une origine martienne puisque cela exclut les astres géologiquement inactifs depuis longtemps, comme la Lune et Mercure. Néanmoins, certaines personnes ont récemment réévalué l'âge de cristallisation de certaines Shergottites à 4 Ga au lieu de 180 Ma [Bouvier et al., 2005], sans toutefois remettre en question leur origine martienne.

Même si le débat continue en ce qui concerne l'âge de cristallisation des SNC, et que toutes leurs caractéristiques ne sont pas encore entièrement comprises, comme par exemple l'échantillonnage (spatial et temporel) hétérogène qu'elles présentent de la surface de Mars, leur origine martienne semble désormais acceptée [Treiman et al., 2000].

I-1.3.3. Précédentes données in-situ

I-1.3.3.1. Viking 1 & 2

Les sondes Viking 1 et 2 se sont posées à la surface de Mars en 1976, et nous ont offert les premières images de paysages martiens, respectivement à Chryse Planitia et à Utopia Planitia (Figure I-1). Parmi leurs divers instruments scientifiques se trouvait déjà un spectromètre de fluorescence X (cf §II-2.2.1). Chaque sonde a ainsi pu collecter plusieurs échantillons de sols à différents endroits de la zone accessible par son bras articulé et les analyser (après tamisage) avec son spectromètre [Clark et al., 1982]. Les performances de ce dernier étaient largement inférieures à celles du spectromètre X de MPF (Mars Pathfinder), mais il a permis de mesurer des abondances en Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ti et Fe, qui se sont avérées similaires pour les sols des deux sites.

I-1.3.3.2. Mars Pathfinder (MPF)

Vingt-et-un ans après l'atterrissage des sondes Viking en 1976, une mission s'est de nouveau posée sur le sol martien avec succès en 1997, dans la région d'Ares Vallis (Figure I-1). MPF était avant tout une mission de démonstration technologique, les objectifs scientifiques passant au second plan. La sonde emportait dans ses entrailles le petit rover Sojourner⁷, lui aussi équipé d'un spectromètre X, dont la version évoluée équipe aujourd'hui les rovers de la mission MER (cf §II-2.2.2). Sa mobilité (toute relative quand on la compare aux performances de Spirit et Opportunity) lui a permis de fournir, outre des mesures sur les sols, les premières mesures sur des roches martiennes.

Les roches mesurées semblaient être volcaniques, notamment d'après la texture vésiculaire de certaines d'entre elles. Mais elles étaient visiblement recouvertes d'une couche de poussière. Or on s'est aperçu que les concentrations de la plupart des éléments chimiques majeurs affichaient une dépendance linéaire en fonction de la concentration en soufre. Ceci s'expliquerait par le fait que les différentes roches sont recouvertes par une épaisseur variable de poussière (riche en soufre). Les roches volcaniques étant généralement pauvres en soufre, une composition dite SFR (Soil Free Rock) a été calculée [Foley et al., 2003], par extrapolation à une teneur en soufre de l'ordre de 0.3 % (masse d'élément) sachant que les SNC en contiennent entre 0.13 % et 0.32 %. Cette composition est sensée représenter une moyenne des roches mesurées, débarrassées de leur couche de poussière mais pas d'un éventuel vernis d'altération.

La composition SFR s'est avérée similaire à celle des andésites terrestres. En raison de l'absence de tectonique des plaques sur Mars (cf §I-1.2.2.1), cela peut paraître surprenant puisque les andésites sont le plus souvent associées à des contextes (terrestres) de subduction. Si la plupart des andésites se forment effectivement dans des zones de convergence de plaques, il est pourtant possible d'en rencontrer dans des zones de divergence, même si cela est moins fréquent [Grove et Kinzler, 1986]. Il a été également question de divergence lorsqu'il a fallu déterminer de quel type d'andésite terrestre la composition SFR des roches de MPF s'approchait le plus. Des andésites de zones convergentes [McSween et al., 1998] et de zones divergentes [Nikolaeva et Abdrakhimov, 1999] ont ainsi été proposées. De toute façon, cette interprétation ne s'est finalement pas avérée très convaincante, et l'hypothèse du vernis d'altération d'un basalte semble aujourd'hui privilégiée [McSween et al., 2003].

I-2. La mission MER

I-2.1. Deux rovers à la recherche de traces d'eau

I-2.1.1. Deux missions jumelles

La NASA (National Aeronautics and Space Administration) avait choisi d'envoyer deux rovers identiques sur Mars : Spirit (MER-A) et Opportunity (MER-B). Cette double mission augmentait non seulement les chances d'avoir un rover opérationnel à la surface

⁷ Sojourner Truth (1797-1883) : abolitionniste américaine (le rover de la mission MPF a été nommé en son honneur).

de la planète rouge mais aussi, dans le cas présent du double succès, la valeur des résultats scientifiques, puisque les deux sites retenus présentent des caractéristiques géologiques bien différentes. De plus, le fait d'avoir des rovers presque diamétralement opposés à la surface de Mars présente des avantages au niveau des communications. Notons que celles-ci peuvent être directes avec la Terre ou relayées par les sondes en orbite autour de Mars : MGS (avant qu'elle ne rende l'âme en novembre 2006), Mars Odyssey, et plus récemment Mars Express (exceptionnellement) ou MRO.

I-2.1.2. Deux rovers géologues

Spirit et Opportunity sont plus gros que le petit Sojourner de la mission MPF, mais plus petits (Figure I-5) que le futur rover de la mission MSL (Mars Science Laboratory). Ils sont techniquement capables de parcourir chaque jour une centaine de mètres, soit à peu près la distance totale parcourue par Sojourner pendant toute sa mission. Contrairement à ce dernier, ils n'ont pas besoin d'utiliser l'atterrisseur comme relais pour communiquer avec la Terre ou les sondes martiennes en orbite. A l'heure où cette phrase est rédigée, Spirit et Opportunity ont d'ores et déjà parcouru respectivement un peu plus de 7 km et 11 km (cf Chapitre III).



Figure I-5. Comparaison des tailles de roue des rovers des missions martiennes MPF, MER et MSL (de gauche à droite), celle des MERs mesurant 25 cm de diamètre.

[crédit : NASA]

Afin de caractériser la géologie des sites, les rovers sont équipés d'un certain nombre d'instruments scientifiques (cf §I-2.3). S'ils n'ont pas encore toutes les fonctionnalités d'un bon géologue (de type humain !), ils peuvent quand même abraser la surface des roches à l'aide d'un nouvel outil baptisé RAT (Rock Abrasion Tool), ou encore creuser des tranchées dans le sol à l'aide d'une astucieuse manœuvre avec leurs roues.

I-2.1.3. Les objectifs scientifiques de la mission MER

Les objectifs scientifiques de la mission MER [Squyres et al., 2003] étaient les suivants:

- rechercher et caractériser divers roches et sols détenant des indices sur l'éventuelle activité passée de l'eau (en particulier les échantillons contenant des minéraux formés par des processus aqueux comme la précipitation, l'évaporation, la cimentation, ou l'activité hydrothermale),

- déterminer la distribution et la composition des minéraux, roches et sols des alentours des sites d'atterrissage,
- déterminer quels processus géologiques (comme l'altération aqueuse, l'érosion éolienne, la sédimentation, les processus hydrothermaux, le volcanisme, les impacts) ont façonné les paysages martiens observés et influencé la chimie locale,
- fournir une vérité terrain (calibration et validation) pour les observations réalisées par les instruments des sondes en orbite autour de Mars, afin d'aider à l'interprétation des données orbitales,
- chercher les minéraux contenant du fer, identifier et quantifier les abondances de chaque type de minéral hydraté ou s'étant formé dans un environnement aqueux,
- caractériser la minéralogie et la texture des roches et des sols afin de déterminer les processus qui ont pu les former,
- chercher des indices géologiques sur les conditions ambiantes qui régnaient lorsque l'eau liquide était présente (si c'était le cas) et déterminer si ces conditions étaient favorables à la vie.

I-2.1.4. Les objectifs à long terme du programme d'exploration de Mars

Les objectifs de la mission MER s'inscrivent dans le cadre plus vaste du programme d'exploration martienne de la NASA, articulé autour de quatre axes principaux :

- déterminer si la vie a jamais existé sur Mars (en se focalisant sur les sites où l'eau a pu être stable à l'état liquide dans le passé),
- caractériser le climat actuel de Mars, son climat passé et déterminer les événements qui ont joué sur l'évolution du climat martien au cours du temps,
- caractériser la géologie de Mars et comprendre les différents phénomènes qui ont façonné les paysages martiens d'aujourd'hui,
- préparer l'exploration humaine en étudiant l'environnement martien (en particulier les radiations) pour concevoir des missions habitées où la sécurité et la protection des futurs astronautes serait assurée, et en recherchant d'éventuelles ressources utilisables sur place.

Plusieurs missions font suite aux missions actuelles au sein de ce programme. L'imposant rover de la mission MSL devrait ainsi arriver à la surface de Mars en 2010. Le processus de sélection du site d'atterrissage est en cours. Une série de missions à budget plus modeste, les Mars Scout Missions (MSM), est également prévue. La première d'entre elle, la mission Phoenix, a déjà été lancée et son atterrisseur devrait se poser en 2008 dans une zone proche du pôle Nord, où de la glace d'eau a été détectée, afin justement d'y étudier l'histoire de l'eau. Enfin, un projet de retour d'échantillon martien, Mars Sample Return (MSR) est actuellement à l'étude. Notons également que l'ESA (Agence Spatiale Européenne) prépare la mission Exomars, un projet ambitieux consistant à envoyer un rover d'une taille similaire à celle de la mission MER à la surface de Mars (lancement prévu au plus tôt en 2013).

En ce qui concerne les objectifs scientifiques relatifs à cette exploration martienne, ils se placent également dans le cadre de la planétologie comparée. Mieux caractériser la chimie et la géologie de Mars contribuera à mieux comprendre la formation et l'évolution des autres planètes telluriques.

I-2.2. Des sites judicieusement choisis

I-2.2.1. La sélection des sites

Le cratère de Gusev et Meridiani Planum sont les heureux élus, parmi 155 sites potentiels au départ, d'une sélection qui a pris plus de deux ans [Golombek et al., 2003]. Ce choix résulte de la prise en compte des intérêts scientifiques des sites et de contraintes plus techniques, comme :

- proximité de l'équateur pour un ensoleillement maximum (pour les panneaux solaires),
- altitude suffisamment basse afin d'avoir une atmosphère assez dense pour freiner la descente de la sonde,
- surface convenable (pentes faibles, faible occurrence de gros rochers, peu de poussière...) et conditions météorologiques favorables.

Au niveau des critères scientifiques, on s'est appuyé sur les données orbitales fournies par MGS et Mars Odyssey. C'est la première fois qu'autant d'importance est donnée à l'intérêt scientifique des sites (pour les missions Viking et MPF, il s'agissait principalement de critères techniques).

I-2.2.2. Le cratère de Gusev

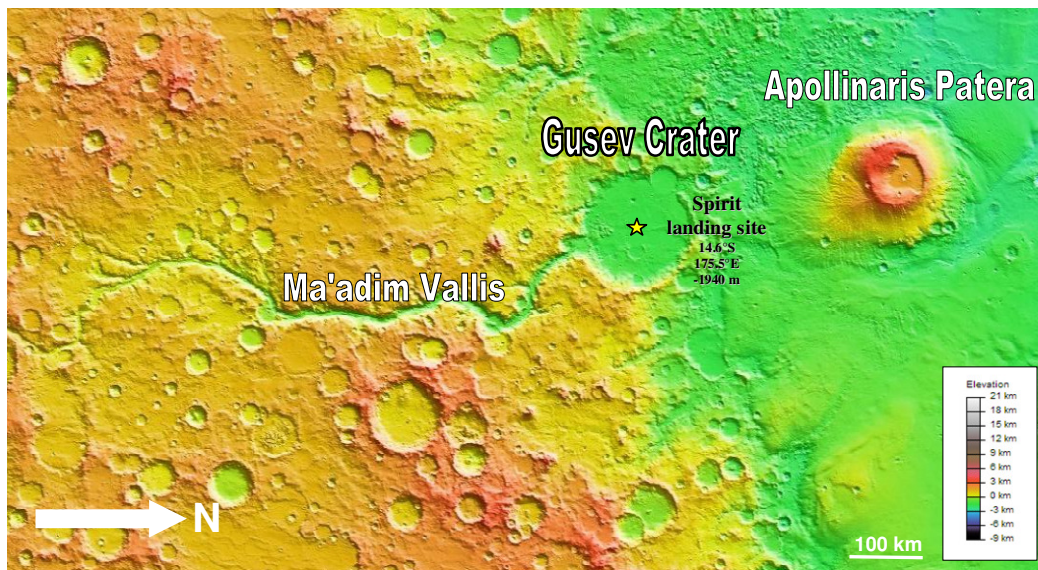


Figure I-6. Site de Spirit et alentours.

I-2.2.2.1. Contexte géologique : un cratère, anciennement un lac ?

Gusev⁸ est un cratère d'environ 160 km de diamètre (Figure I-6), situé à peu près à la limite entre les Highlands du Sud et les Lowlands du Nord (Figure I-1). Il est situé à l'extrémité de Ma'adim Vallis, une vallée de plus de 800 km de long, dépassant à certains endroits 25 km de large et 2 km de profondeur. De nombreux indices laissaient penser que

⁸ Matvey Matveyevich Gusev (1826-1866) : astronome russe.

ce cratère au fond très plat avait été jadis occupé par un lac, alimenté par Ma'adim Vallis, et qui aurait pu éventuellement déborder du côté Nord [Cabrol et al., 2003]. La datation des terrains (depuis l'orbite) semble indiquer qu'ils ont été principalement façonnés au cours du Noachien et de l'Hespérien.

I-2.2.2.2. Objectifs scientifiques

Le cratère de Gusev pourrait avoir récolté divers matériaux [Cabrol et al., 2003], et notamment :

- des dépôts fluviaux ou glaciaires (apportés par Ma'adim Vallis),
- des dépôts lacustres,
- des matières volcaniques (le volcan Apollinaris Patera se trouve à 250 km au Nord),
- des dépôts éoliens (l'origine de la poussière pouvant être locale ou globale),
- des éjectas provenant d'impacts proches.

L'objectif était donc de découvrir des indices permettant de déterminer quels types de dépôts ont pu s'accumuler dans le cratère de Gusev (en particulier ceux résultant de l'activité aqueuse).

I-2.2.3. Meridiani Planum

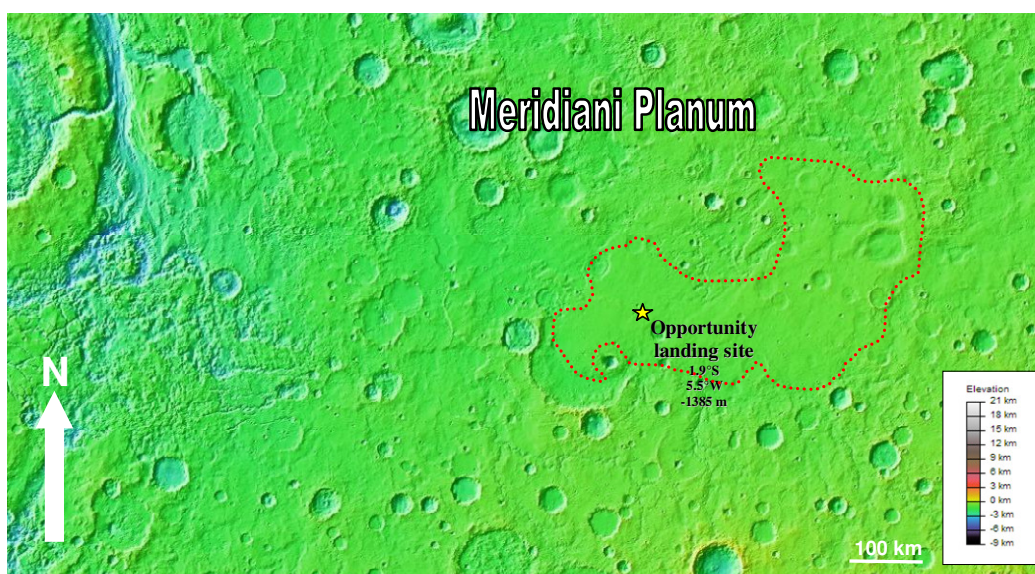


Figure I-7. Site d'Opportunity et alentours (les contours approximatifs de la zone où les dépôts d'hématite ont été détectés sont tracés en rouge).

I-2.2.3.1. Contexte géologique : la présence d'hématite

Meridiani Planum est un ensemble de plaines (Figure I-7), situées à peu près à la limite entre les Highlands du Sud et les Lowlands du Nord (Figure I-1), dont 10 à 15 % de la surface semble constituée d'hématite, un oxyde de fer de composition Fe_2O_3 , d'après les données TES de MGS [Christensen et al., 2001]. Ce minéral n'est présent en quantités significatives qu'en de rares endroits de la surface de Mars, dont Meridiani (les autres étant Aram Chaos et certaines zones de Valles Marineris), et pourrait s'être formé par l'action

de l'eau liquide. D'après les données orbitales, cette hématite pourrait se trouver sous forme de grains, de cristaux piégés dans une matrice vitreuses ou d'une fine pellicule. Le dépôt d'hématite correspond visiblement à la couche supérieure d'une série de couches recouvrant des terrains cratérisés du Noachien, ayant été entrecoupés par quelques réseaux de vallées.

I-2.2.3.2. Objectifs scientifiques

Sur Terre, il existe plusieurs processus susceptibles de former de l'hématite [Hynek et al., 2002 ; Martel, 2003 ; Catling et Moore, 2003]:

- précipitation dans des eaux riches en fer à basse température (dans une vaste étendue d'eau, comme un lac),
- oxydation thermique de matériaux volcaniques riches en fer, au cours d'une éruption au contact de l'atmosphère (ce mode de formation ne requiert pas la présence d'eau),
- précipitation dans des fluides hydrothermaux riches en fer (ce mode de formation nécessite la percolation d'eaux à haute température dans le sol),
- précipitation dans des eaux souterraines enrichies en fer par lessivage des roches présentes (ce mode de formation nécessite la percolation d'eaux acides dans le sol, mais pas forcément à haute température),
- altération de surface entraînant la formation d'une patine d'hématite (ce mode de formation ne requiert qu'une faible quantité d'eau, ruisselante ou présente dans l'atmosphère).

L'objectif principal était donc de confirmer la présence d'hématite, de déterminer sous quelle forme elle se trouvait, et d'obtenir des indices sur le mécanisme de formation afin d'en déduire les quantités d'eau mises en jeu.

I-2.3. La charge utile scientifique des rovers (Athena Science Payload)

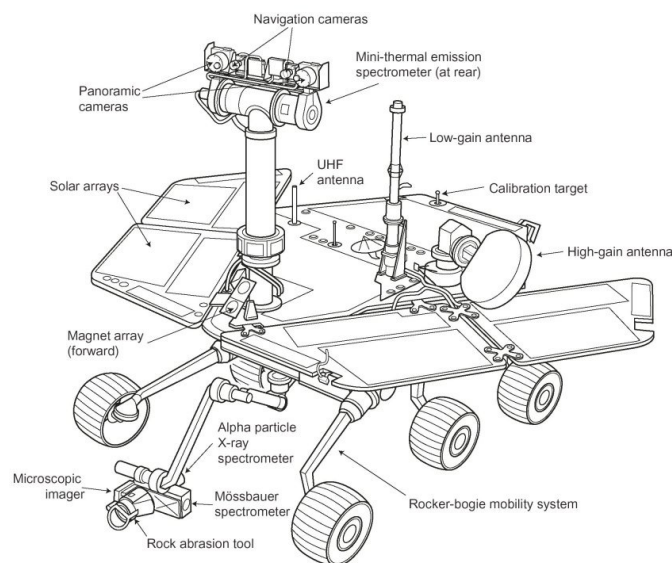


Figure I-8. Les différentes parties du rover MER.
[crédit : NASA]

I-2.3.1. Présentation générale

Chacun des deux rovers (Figure I-8) transporte un ensemble d'instruments scientifiques et d'outils, l'Athena Science Payload [Squyres et al., 2003]. Cela comprend des instruments de mesure à distance disposés sur une sorte de mâts, le Pancam Mast Assembly (PMA), ainsi que des instruments de mesure in-situ disposés au bout d'un bras robotique articulé, l'Instrument Deployment Device (IDD), situé à l'avant du rover. Les rovers sont également équipés d'une série d'aimants destinés à piéger les particules de poussière dotées de propriétés magnétiques [Madsen et al., 2003], afin d'évaluer leur abondance et de les étudier ensuite à l'aide des instruments du bras articulé. L'énergie est fournie par les panneaux solaires.

Notons qu'outre les imageurs présentés dans la description de la charge utile scientifique ci-après, chaque rover possède :

- deux imageurs grand-angle monochromes de navigation, les Navcams (Navigation Cameras), situées sur le PMA,
- deux paires d'imageurs stéréoscopiques fisheye monochromes, Hazcams (Hazard Avoidance Cameras), situées à l'avant et à l'arrière du rover.

Les Hazcams sont complémentaires des Navcams pour la navigation car elles permettent de surveiller les obstacles qui pourraient se trouver devant les roues du rover, et de caractériser les déplacements effectués. Les Hazcams situées à l'avant servent également à décrire le volume accessible aux instruments de l'IDD.

I-2.3.2. Les instruments de mesure à distance

I-2.3.2.1. Pancam (Panoramic Camera)

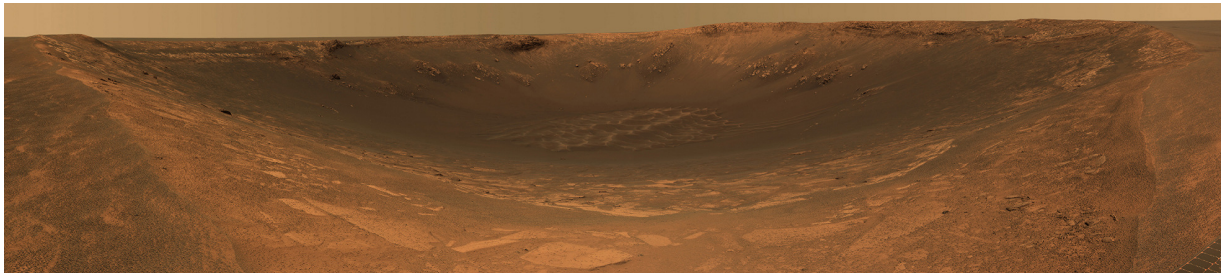


Figure I-9. Exemple de panorama (cratère Endurance à Meridiani), assemblé à partir d'une mosaïque de plusieurs images Pancam, en couleurs quasi-réelles. Ces couleurs quasi-réelles sont reconstituées à partir des images obtenues avec différents filtres, d'après une modélisation de la perception humaine des couleurs.
[crédit : NASA]

Il s'agit d'une paire d'imageurs haute résolution, trois fois supérieure à celle qui équipait MPF, grâce à un capteur CCD (Charge-Coupled Device) de 1024×1024 pixels [Bell et al., 2003]. Le champ de vue de la Pancam est de $16^\circ \times 16^\circ$ (~ 0.27 mrad/pixel), ce qui donne une résolution spatiale de 2.8 cm/pixel à une distance de 100 m (la distance maximum que sont censés parcourir les rovers en une journée martienne). Cet instrument est fixé avec les Navcams en haut du PMA qui porte le tout à hauteur d'homme (1.5 m au-dessus du sol). Le système d'imagerie permet d'obtenir des images couleur et stéréo des alentours, grâce

aux deux "yeux" écartés de 30 cm, ainsi que des images panoramiques (Figure I-9), le PMA permettant de balayer les 360° en azimut et $\pm 90^\circ$ en élévation.

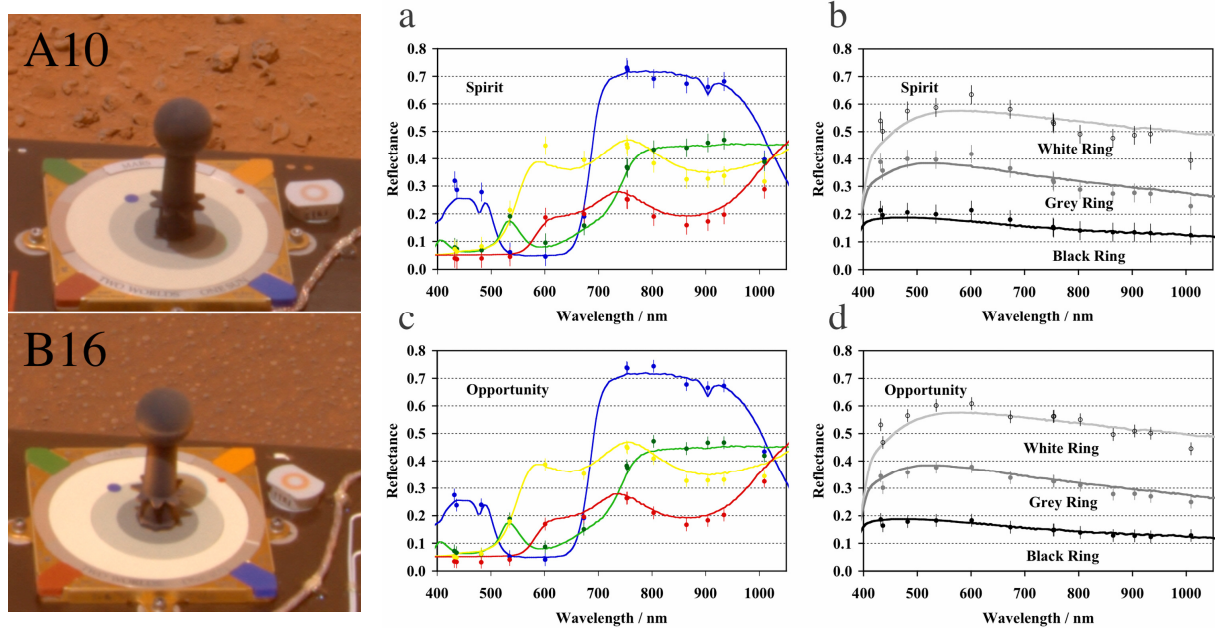


Figure I-10. Exemples de spectres obtenus avec la Pancam (11 longueurs d'onde différentes entre 400 et 1000 nm) sur les différentes zones de couleurs des cibles de calibration Pancam de Spirit (en haut) et d'Opportunity (en bas), situées sur le dessus des rovers.
[Kinch et al., 2006]

Chaque œil dispose également d'une roue à 8 filtres, les jeux de filtres n'étant pas exactement les mêmes pour les deux yeux de la Pancam. Il est ainsi possible de capturer des images à 11 longueurs d'onde différentes, comprises entre 400 et 1100 nm (Figure I-10). Sur chaque œil, un filtre solaire permet également l'observation directe du Soleil. Des éclipses partielles de Soleil par Phobos et Deimos ont d'ailleurs pu être observées depuis la surface de Mars, ainsi qu'une éclipse *phobale*, i.e. de la lune martienne Phobos par Mars (Figure I-11). La Pancam a été développée à la Cornell University à Ithaca (NY, USA) sous la responsabilité de J. Bell.

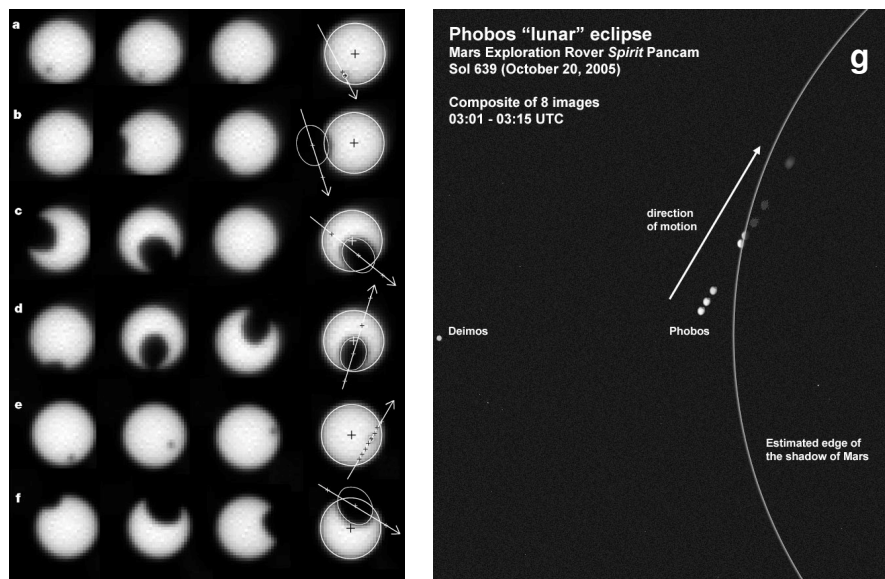


Figure I-11. Images, prises à plusieurs secondes d'intervalle avec le filtre solaire de la Pancam, d'éclipses de Soleil par Phobos (b, c, d, f) et par Deimos (a, f) [Bell et al., 2005]. Eclipse *phobale* observée pendant la nuit martienne (g) [crédit : NASA].

I-2.3.2.2. Mini-TES (Miniature Thermal Emission Spectrometer)

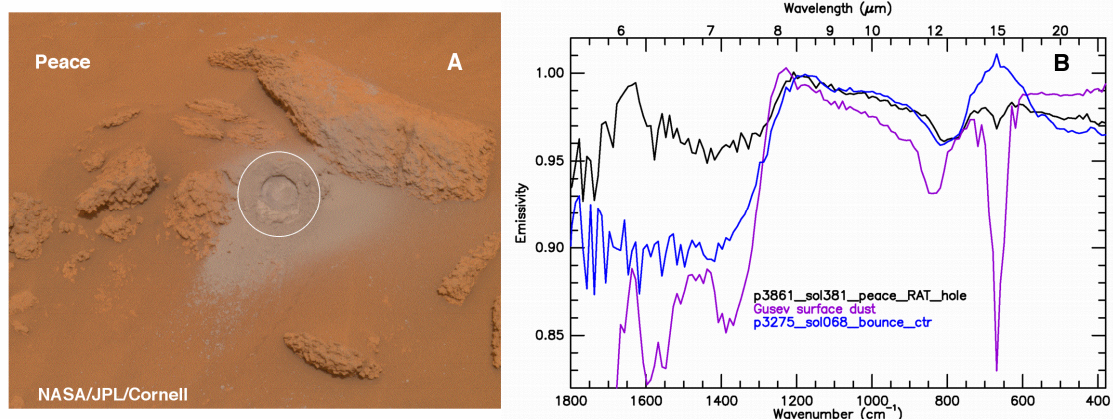


Figure I-12. Exemples de spectres Mini-TES. Le spectre noir correspond aux particules fines produites par l'abrasion, effectuée par le RAT, de la roche Peace (image de gauche) à Gusev. Il est comparé aux spectres obtenus pour les particules fines produites par l'abrasion de Bounce Rock à Meridiani (en bleu) et pour la poussière éolienne de Gusev (en violet). [Ruff et al., 2006]

Cet instrument [Christensen et al., 2003] est une version miniaturisée du TES de MGS. Il récolte des spectres dans le domaine IR thermique (Figure I-12) en captant le rayonnement émis entre 5 et 29 μm par les objets à la surface de Mars (il quadrille des zones à basse ou haute résolution, fournissant un spectre par pixel). De nombreux minéraux présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans cette plage de longueur d'onde, ce qui permet leur identification. Il permet également d'apprécier l'inertie thermique des matériaux i.e. leur capacité à conserver la chaleur (accumulée pendant les journées martiennes) au cours des nuits martiennes, et peut être pointé vers le ciel afin de réaliser des profils de

température de l'atmosphère martienne. Le mini-TES a été développé à la Arizona State University à Tempe (AZ, USA) sous la responsabilité de P. Christensen.

I-2.3.3. L'outillage d'analyse in-situ

I-2.3.3.1. RAT (Rock Abrasion Tool)

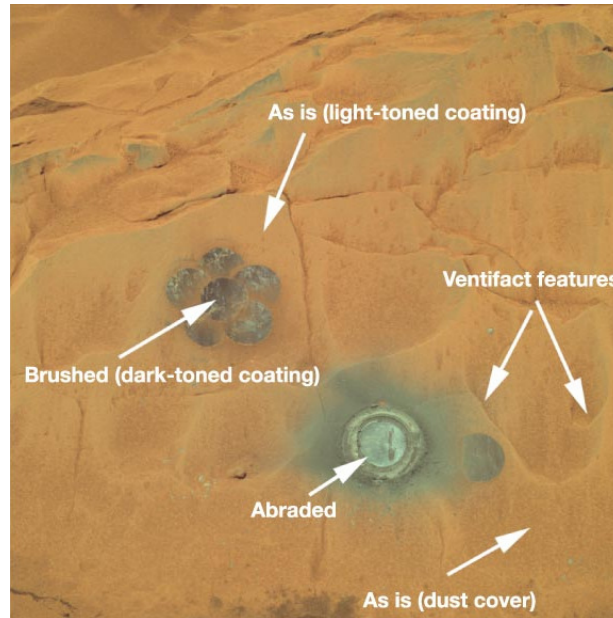


Figure I-13. Effet du RAT sur la roche Mazatzal à Gusev. Une partie de la surface a été débarrassée de sa poussière à l'aide de plusieurs brossages successifs, mettant à nu un vernis d'altération, et une autre zone a été rabotée, mettant à nu l'intérieur de la roche.
[Haskin et al., 2005]

Les géologues avaient leur marteau, les rovers ont maintenant leur RAT [Gorevan et al., 2003]. Il s'agit d'un outil capable de brosser et de raboter les roches (Figure I-13), nous débarrassant ainsi de la poussière et des couches superficielles d'altération, qui avaient fortement affecté les mesures de MPF. Le RAT peut dégager une zone circulaire de 4.5 cm de diamètre, d'une profondeur typique de 5 mm. Notons également que l'énergie nécessaire pour raboter les roches permet d'en déduire leur dureté. Le RAT a été développé par Honeybee Robotics à New York (NY, USA) sous la responsabilité de S. Gorevan.

I-2.3.3.2. MI (Microscopic Imager)

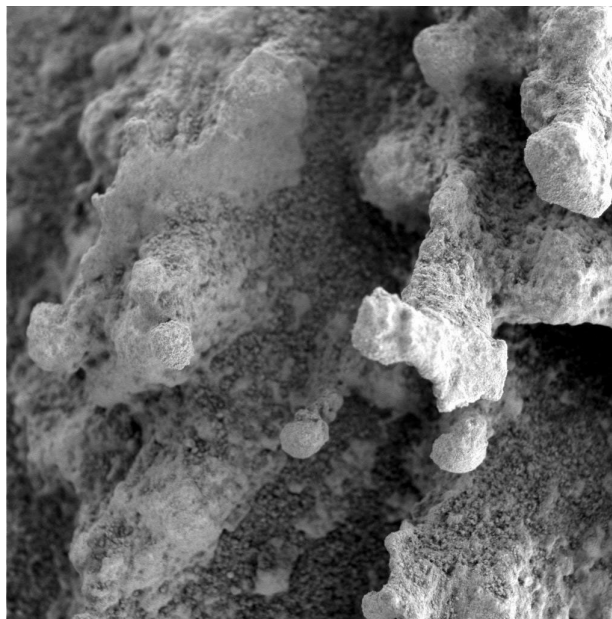


Figure I-14. Exemple d'image obtenue avec le MI, sur la roche Pot of Gold à Gusev. L'image fait environ 3 cm de large.
[crédit :NASA]

Cet instrument [Herkenhoff et al., 2003] permet de réaliser pour la première fois de la macrophotographie à la surface de Mars (Figure I-14). Il est capable de fournir des images de la surface des roches et des sols martiens, avec une résolution spatiale de 20 à 40 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ pour des images d'environ 2 cm de côté, grâce à un capteur CCD de 1024x1024 pixels. Sa plage de sensibilité spectrale s'étend de 400 à 700 nm. Ces images donnent des informations intéressantes sur la minéralogie, la texture et la morphologie des matériaux étudiés. Le MI a été développé au US Geological Survey à Flagstaff (AZ, USA) sous la responsabilité de K. Herkenhoff.

I-2.3.3.3. MIMOS (Mößbauer Miniaturized Spectrometer)

Cet instrument [Klingelhöfer et al., 2003] fournit des informations sur les matériaux riches en fer, qui viennent compléter les mesures effectuées par l'APXS (cf §I-2.3.3.4). Il permet, par spectrométrie Mößbauer⁹, de déterminer les principaux degrés d'oxydation du fer (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{6+}) et d'identifier les minéraux qui en contiennent.

La spectrométrie Mößbauer est basée sur l'effet du même nom, découvert en 1958. Elle n'est réalisable que pour un certain nombre d'éléments chimiques (plus exactement pour certains isotopes de ces éléments). Cette technique nécessite l'emploi d'une source radioactive émettant des rayons γ à une énergie bien définie (dépendant de l'élément chimique étudié). Ainsi, pour déterminer les états d'oxydation du ^{57}Fe , c'est une source de ^{57}Co qui est utilisée par l'instrument MIMOS. L'échantillon est irradié et les photons γ

⁹ Rudolf-Ludwig Mößbauer (1929-) : physicien allemand, spécialiste des rayons γ (prix Nobel de physique en 1961).

peuvent alors être absorbés par résonance. Après un court instant, des photons γ vont être réémis, et l'instrument va pouvoir les détecter.

Chaque minéral contenant du fer présente un spectre de résonance, en énergie, caractéristique de l'état d'oxydation et de l'environnement des atomes de fer (par exemple au sein d'un cristal). Afin de pouvoir balayer les valeurs en énergie de toutes les résonances typiques de l'échantillon, l'énergie des photons γ émis par la source radioactive est légèrement modifiée, de manière astucieuse: la source est déplacée par rapport à l'échantillon, à une vitesse de quelques mm/s, et l'énergie γ émise varie ainsi par effet Doppler¹⁰-Fizeau¹¹. Ceci explique que, dans un spectre Mößbauer, le nombre de coups (photons détectés) soit représenté en fonction d'une vitesse, en l'occurrence celle à laquelle la source est déplacée. Dans un tel spectre, plusieurs minéraux contenant du fer peuvent être identifiés sans ambiguïté (Figure I-15).

MIMOS réalise de la spectrométrie de réémission, la source et le détecteur étant placés du même côté de l'échantillon, et il s'agit d'une méthode d'analyse non destructive, comme pour l'APXS. Le spectromètre est simplement placé en face de l'échantillon afin de réaliser une intégration. En début de mission, la durée typique d'intégration était environ d'une dizaine d'heures (comme l'APXS). Mais, la demi-vie du ^{57}Co n'étant que de 271 jours, les temps d'intégration ont dû être augmentés de manière significative au cours de la mission MER, qui a été prolongée bien au-delà des 90 journées martiennes prévues pour la mission nominale (cf Chapitre III).

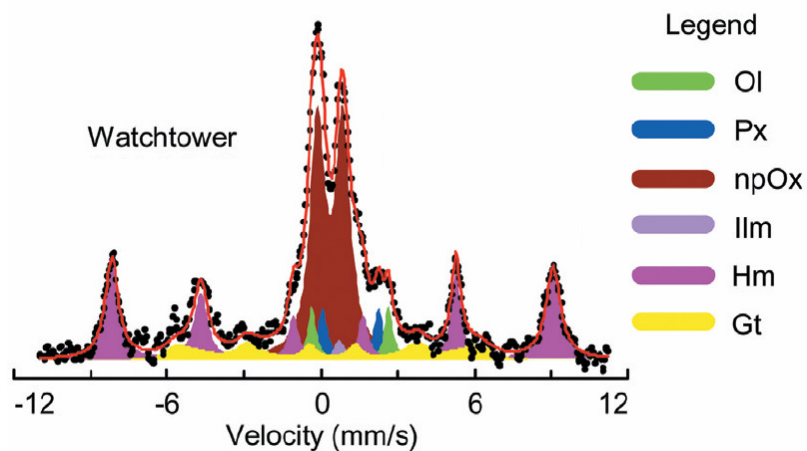


Figure I-15. Exemple de spectre Mößbauer (nombre de coups en fonction de la vitesse de déplacement de la source de ^{57}Co) obtenu par l'instrument MIMOS sur le site de Gusev (roche Watchtower rabotée), avec identification des contributions des différents minéraux détectés dans cet échantillon (Ol, olivine ; Px, pyroxène, npOx ; oxydes ferriques nanométriques ; Ilm, ilménite ; Hm, hématite ; Gt, goethite).

[Morris et al., 2006a]

Notons que les spectres Mößbauer sont dépendants de la température. Cette dépendance vis-à-vis de la température peut d'ailleurs aider à l'identification des différentes phases du

¹⁰ Christian Andreas Doppler (1803-1853) : mathématicien et physicien autrichien.

¹¹ Armand Hippolyte Louis Fizeau (1819-1896) : physicien français.

fer [Klingelhöfer et al., 2003]. Les séquences d'acquisition sont longues et les températures rencontrées s'échelonnent des températures les plus fraîches de la nuit martienne ($\sim -50^{\circ}\text{C}$) aux températures les plus chaudes des journées martiennes ($\sim 0^{\circ}\text{C}$). Ces séquences d'acquisition sont décomposées en plusieurs périodes d'intégration de manière à ce que les variations de température au cours d'une période d'intégration n'excèdent pas 10°C .

MIMOS est capable de fonctionner, selon la configuration des détecteurs, selon deux modes de détection correspondant à deux énergies de résonance (du fer) : 6,4 keV et 14,4 keV. L'ordre de grandeur de la profondeur échantillonnée est de $100\text{ }\mu\text{m}$ (elle est sensiblement plus grande que celle échantillonnée par l'APXS, cf Chapitre II) mais celle-ci n'est pas la même pour les deux modes (elle est plus grande pour les photons les plus énergétiques), ce qui peut permettre de mettre en évidence des différences de composition entre de fines couches [Fleischer et al., 2007]. Notons que lors des opérations, le mode 14,4 keV a été privilégié, et le mode 6,4 keV n'a pas été toujours utilisé [Morris et al., 2006a ; 2006b].

C'est la première fois qu'un spectromètre Mößbauer est envoyé avec succès sur Mars (l'infortuné Beagle en transportait un aussi, mais la mission a échoué). Le MIMOS a été développé à la Johannes Gutenberg University à Mayence (Allemagne) sous la responsabilité de G. Klingelhöfer.

I-2.3.3.4. APXS (Alpha Particle X-ray Spectrometer)

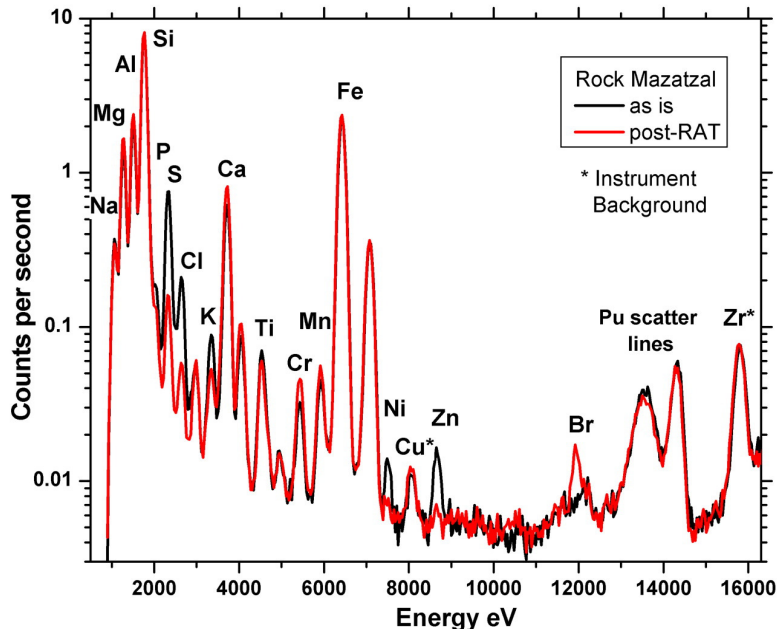


Figure I-16. Exemples de spectres X obtenus avec l'APXS, sur la roche Mazatzal à Gusev. Le spectre noir correspond à la surface de la roche avec la poussière et le spectre rouge à la surface rabotée. Le S et le Cl sont plus abondants dans l'échantillon non raboté.

[Gellert et al., 2004]

Ce spectromètre [Rieder et al., 2003], dont le rôle est de déterminer la composition élémentaire des sols et roches martiens (Figure I-16), est à la base des travaux que j'ai menés. Il va être présenté en détail dans le Chapitre II. Il s'agit d'une version améliorée de l'instrument APXS qui équipait le rover Sojourner de la mission MPF, qui a été développée au Max Plank Institute for Chemistry à Mayence (Allemagne) sous la responsabilité de R. Rieder. Cet institut a joué un rôle particulièrement important au niveau de l'approche géochimique dans l'exploration des surfaces planétaires, notamment sous la direction de H. Wänke.

Chapitre II

Le fonctionnement de l'instrument APXS

II-1. Principe de la spectrométrie X

II-1.1. L'irradiation de l'échantillon

Nous nous intéressons ici à la spectrométrie d'émission X, dispersive en énergie. Il s'agit d'une technique d'analyse élémentaire non-destructive. Deux sources d'excitation vont être considérées : les rayons X et les particules α . Dans le cas de l'APXS, la surface de l'échantillon est exposée aux rayons X et aux particules α issus de sources radioactives de ^{244}Cm (qui émettent environ 10 photons X pour une particule α). Les paragraphes suivants décrivent comment la matière irradiée va réémettre des photons X. Le spectre en retour (dans le domaine X) va être analysé, afin d'évaluer les contributions des émissions caractéristiques relatives aux différents éléments chimiques présents dans l'échantillon, et d'en déduire sa composition chimique.

Source d'excitation	Origine de l'éjection des électrons	Nom du phénomène physique
Photons X	Effet photoélectrique	X-ray Fluorescence (XRF)
Particules α	Interaction des particules α avec le nuage électronique	Particle Induced X-ray Emission (PIXE)

Tableau II-1. Phénomènes physiques exploités par la spectrométrie X, en fonction de la source d'excitation.

Lorsque l'échantillon est excité par des rayons X, on parle de XRF (X-ray Fluorescence) alors que lorsqu'il est excité par des particules α , on parle de PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Par abus de langage, l'acronyme XRF est souvent employé pour désigner le phénomène analysé par l'APXS, mais, rigoureusement, il s'agit d'une combinaison des deux phénomènes, XRF et PIXE (Tableau II-1 et Figure II-1). Selon les éléments chimiques considérés, l'importance relative de chacun des phénomènes est différente.

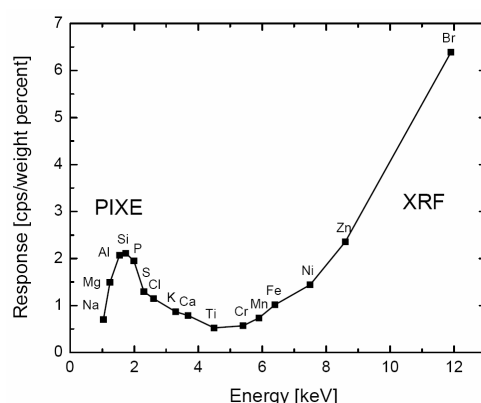


Figure II-1. Sensibilité pour les éléments chimiques mesurés par l'APXS. Pour les éléments légers, la réponse viendra surtout de la PIXE, alors que pour les éléments plus lourds, elle viendra de la XRF.
[Brückner, 2007]

II-1.2. L'éjection des électrons

Dans un atome, les électrons sont répartis dans des couches (le modèle de Bohr¹² sera ici suffisant pour nos explications). Plus la couche est proche du noyau, plus l'énergie de liaison noyau-électron est forte. Les photons X et les particules α vont arracher des électrons à leurs atomes :

- les photons X peuvent disparaître en cédant leur énergie à un électron qui va être éjecté; l'atome se retrouve ainsi ionisé par les photons, c'est l'effet photoélectrique (Figure II-2, Tableau II-1) découvert par Hertz¹³ en 1887,
- de même, l'interaction des particules α avec le nuage électronique peut provoquer l'éjection de certains électrons (Tableau II-1).

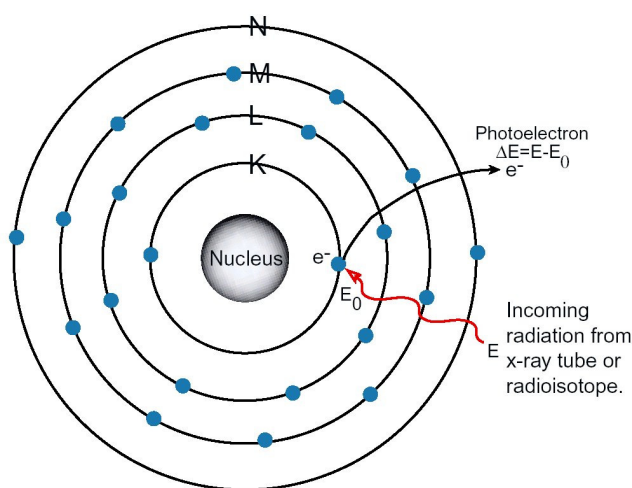


Figure II-2. L'effet photoélectrique (exemple de l'atome de Ti)
[crédit : Amptek Inc.]

¹² Niels Bohr (1885-1962) : physicien danois, spécialiste de l'atome (prix Nobel de physique en 1922).

¹³ Heinrich-Rudolf Hertz (1857-1894) : physicien allemand, spécialiste des ondes électromagnétiques.

II-1.3. Le comblement des trous et l'émission X résultante

Cette situation étant instable pour notre atome, un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la place laissée vacante par l'électron qui vient d'être éjecté. En changeant de couche, l'électron va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme d'un photon. L'énergie de ce photon, qui est aussi dans le domaine X, est égale à la différence d'énergie entre la couche périphérique et la couche interne. Les atomes de chaque élément chimique vont donc émettre des photons d'une énergie propre (puisque les niveaux d'énergie des couches électroniques sont propres à chaque élément chimique). Les énergies des émissions caractéristiques des différents éléments sont disponibles dans l'Annexe 1.

Le nom de cette émission caractéristique dépend du phénomène à l'origine de l'éjection des électrons (Tableau II-1) : une distinction est faite entre XRF et PIXE (cf §II-1.1). Bien évidemment, lorsque le spectromètre détectera un photon X en retour, il déterminera son énergie sans faire la distinction entre un photon issu de XRF et un autre issu de PIXE, mais les deux phénomènes seront pris en compte dans l'analyse statistique des spectres d'émission (pour trouver la composition de l'échantillon).

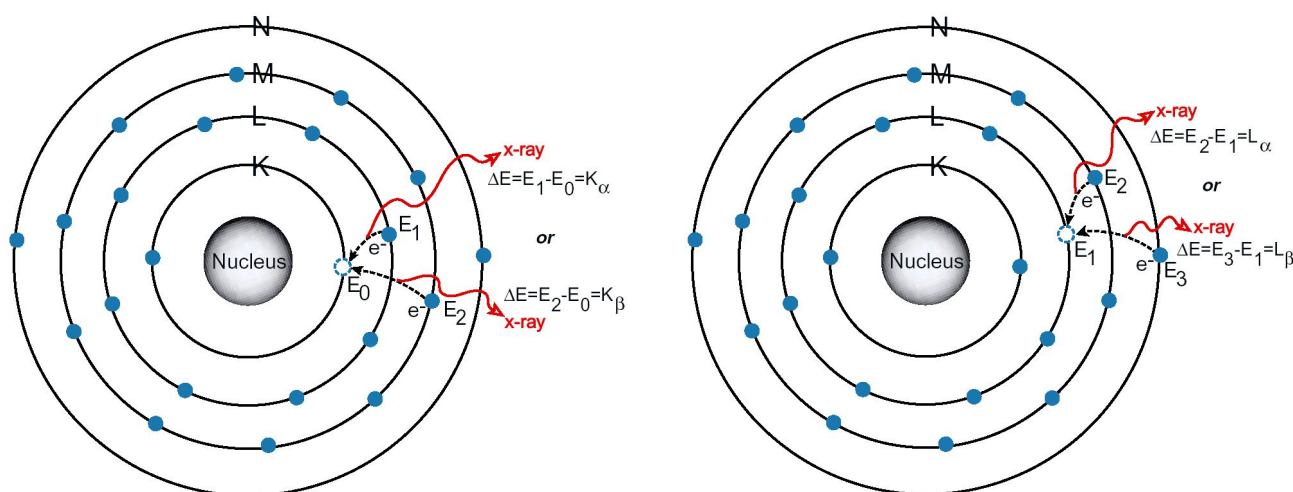


Figure II-3. Emission de photons par XRF : photons $K\alpha$ et $K\beta$ à gauche, photons $L\alpha$ et $L\beta$ à droite (exemple de l'atome de Ti).
[crédit : Amptek Inc.]

Plusieurs transitions électroniques sont possibles. En outre, il peut y avoir réaction en chaîne, une transition succédant à une autre (Figure II-3). Un même type d'atome peut ainsi émettre plusieurs types de photons. Pour nommer ces différentes émissions, on utilise la notation inventée par Siegbahn¹⁴ en 1927. La lettre latine (K, L, M...) désigne la couche d'où provient l'électron éjecté et la lettre grecque (α , β , γ ...) la couche d'où provient l'électron à l'origine de l'émission du photon X (α pour la couche périphérique juste au dessus de la couche d'arrivée, β pour la suivante...). Il est également possible de rajouter un numéro en indice pour préciser les sous-couches d'origine. On parle ainsi de photons $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$, $L\alpha_1$...

¹⁴ Karl-Manne-Georg Siegbahn (1886-1978) : physicien suédois, spécialiste de la spectroscopie X (prix Nobel de physique en 1924).

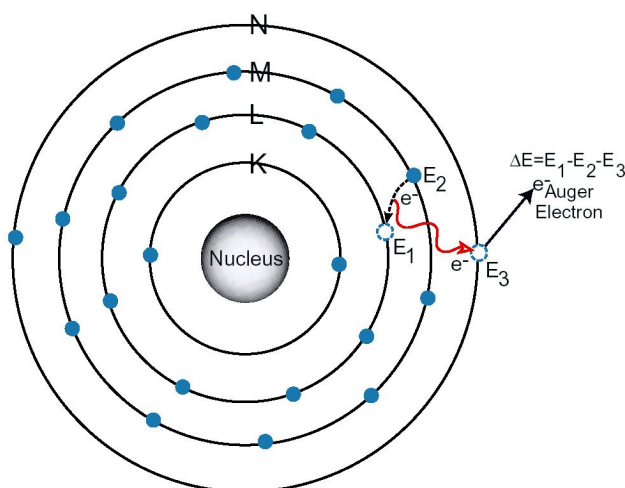


Figure II-4. Effet Auger (exemple de l'atome de Ti).
[crédit : Amptek Inc.]

Notons enfin qu'il arrive que le photon X ne parvienne pas à s'échapper mais transmette son énergie à un électron d'une couche externe qui va être éjecté (Figure II-4). Ce phénomène, l'effet Auger¹⁵, découvert en 1926, peut donc entrer en compétition avec la fluorescence X et aura une influence sur le rendement de fluorescence, i.e. la probabilité qu'un certain type de photon soit émis pour un type d'atome.

II-1.4. L'intensité des raies caractéristiques

Supposons un échantillon homogène et un rayonnement X incident monochromatique de longueur d'onde λ . L'absorption des rayons X incidents par l'échantillon (Figure II-5) obéit à une loi de Beer¹⁶-Lambert¹⁷ [Jenkins et de Vries, 1970] :

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot x) \quad (II.1)$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement X lors de l'entrée dans l'échantillon,

$I(x)$ son intensité après avoir parcouru une distance x ,

$\mu(\lambda)$ le coefficient d'absorption massique d'un photon de longueur d'onde λ dans l'échantillon (qui dépend donc de cette longueur d'onde λ ainsi que de la nature chimique de l'échantillon).

ρ la densité de l'échantillon (considéré homogène).

¹⁵ Pierre-Victor Auger (1899-1993) : physicien français, spécialiste des rayons X et de l'énergie nucléaire.

¹⁶ August Beer (1825-1863) : physicien allemand.

¹⁷ Johann Heinrich Lambert (1728-1777) : mathématicien, physicien et astronome allemand.

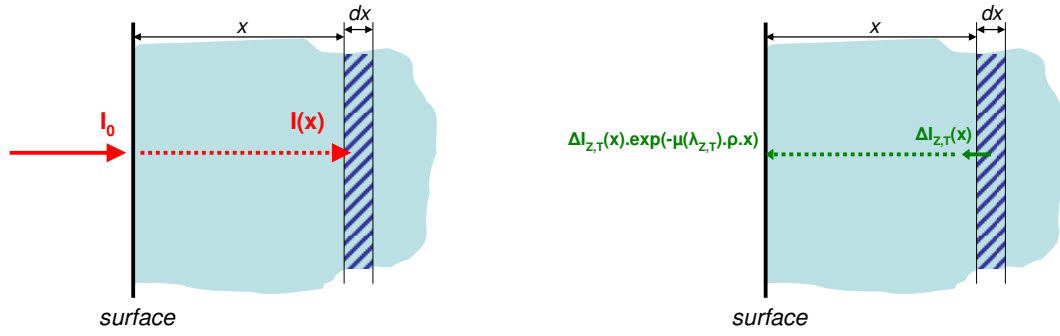


Figure II-5. Absorption du rayonnement X incident par la matrice de l'échantillon (à gauche) et réémission caractéristique par les atomes de l'échantillon (à droite).

Intéressons-nous au cas d'un élément chimique Z et d'un type d'émission caractéristique T (par exemple $K\alpha$).

Considérons une couche d'épaisseur dx située à la profondeur x . De l'intensité $I(x)$ du rayonnement incident à cette profondeur, seule une fraction $\Delta I_{Z,T}(x)$ va être absorbée par les atomes de l'élément Z , dans cette couche d'échantillon d'épaisseur dx , puis générer des émissions caractéristiques de type T dans ces atomes (Figure II-5) :

$$\Delta I_{Z,T}(x) = I(x) \cdot C_Z \cdot p_{Z,T} \cdot \mu_Z(\lambda) \cdot \rho \cdot dx \quad (II.2)$$

où C_Z est l'abondance (en masse d'élément) de l'élément Z dans l'échantillon, $p_{Z,T}$ est la probabilité d'occurrence d'une émission de type T pour l'élément Z , $\mu_Z(\lambda)$ le coefficient d'absorption massique d'un photon de longueur d'onde λ par les atomes de l'élément Z dans l'échantillon (qui dépend donc de cette longueur d'onde λ , de l'élément Z considéré, ainsi que de la nature chimique de l'échantillon).

Notons que la valeur $p_{Z,T}$ est proportionnelle à la probabilité qu'une transition électronique de type T se produise et au rendement de fluorescence de cette transition T , i.e. la probabilité qu'elle entraîne l'émission d'un photon caractéristique (l'effet Auger étant pris en compte dans ce rendement). Une partie de ce rayonnement caractéristique va ensuite être absorbée par la matrice de l'échantillon avant d'atteindre la surface après un trajet de longueur x (Figure II-5). Notons que les photons caractéristiques (pour un type d'émission T) des éléments légers ont une énergie plus faible et que leurs coefficients d'absorption $\mu(\lambda_{Z,T})$ sont plus élevés. La contribution de la couche dx à l'intensité de la raie de type T de l'élément Z est donc :

$$\Delta I_{Z,T}(x) \cdot \exp(-\mu(\lambda_{Z,T}) \cdot \rho \cdot x) \quad (II.3)$$

où $\mu(\lambda_{Z,T})$ est le coefficient d'absorption massique d'un photon de longueur d'onde $\lambda_{Z,T}$ (longueur d'onde de l'émission caractéristique de type T de l'élément Z).

L'intégration de l'expression (II.3) selon la variable x sur $[0, \infty]$ (en considérant un échantillon suffisamment épais) donnera l'intensité théorique de la raie de type T de l'élément Z :

$$I_{Z,T} = \int_0^{\infty} I_0 \cdot \rho \cdot \exp(-(\mu(\lambda) + \mu(\lambda_{Z,T})) \cdot \rho \cdot x) \cdot C_Z \cdot p_{Z,T} \cdot \mu_Z(\lambda) \cdot dx$$

$$= I_0 \cdot C_Z \cdot p_{Z,T} \cdot \mu_Z(\lambda) / (\mu(\lambda) + \mu(\lambda_{Z,T})) \quad (II.4)$$

L'expression (II.4) donnée ici n'est valable que pour un échantillon homogène et un rayonnement incident monochromatique. En réalité, le spectre X émis par les sources radioactives de l'APXS n'est pas purement monochromatique (cf §II-4.2) et il y a également des émissions caractéristiques liées à la PIXE (surtout pour les éléments légers). Notons que les effets de matrice (cf §II-1.6) n'ont pas été pris en compte. La géométrie de mesure va jouer aussi, et il faut tenir compte de l'atténuation des rayons X par l'atmosphère martienne (même si celle-ci est beaucoup plus ténue que l'atmosphère terrestre).

II-1.5. La profondeur échantillonnée

La profondeur échantillonnée dépend de la composition de l'échantillon, et elle n'est pas la même pour les différents éléments chimiques mesurés. Elle va dépendre de l'absorption du rayonnement incident par la matrice de l'échantillon (les rayons X pour la XRF et les particules α pour la PIXE), et de l'absorption des photons X caractéristiques émis par les atomes excités de l'échantillon par cette même matrice.

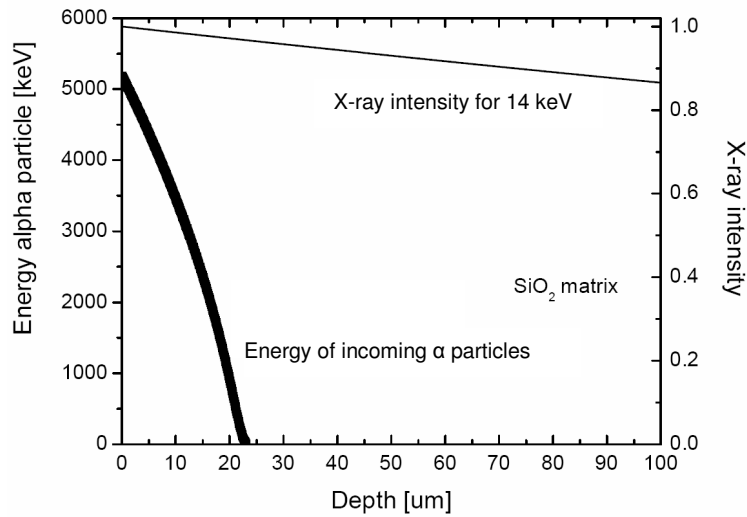


Figure II-6. Profondeur de pénétration des particules α et des rayons X pour une composition de SiO_2 . L'énergie des photons X et l'énergie initiale (i.e. pour une profondeur nulle) des particules α correspondent à la source d'excitation de l'APXS. Les grandeurs représentées en ordonnée sont l'énergie moyenne des particules α , et l'intensité des rayons X. [Brückner, 2007]

Les particules α pénétrant l'échantillon subissent diverses diffusions entraînant des changements de direction et des pertes d'énergie. La Figure II-6 montre qu'elles pénètrent

l'échantillon jusqu'à une profondeur de 25 μm . Cette faible profondeur de pénétration est due aux interactions des particules α avec les noyaux des atomes de l'échantillon (qui vont induire de la diffusion de Rutherford¹⁸) et avec leurs nuages électroniques (qui vont induire de la PIXE). Les particules α perdent leur énergie progressivement à chaque interaction et une seule particule α peut exciter beaucoup d'atomes jusqu'à ce qu'elle ait perdu son énergie cinétique. Les rayons X pénètrent l'échantillon différemment. Le principal processus à l'origine de l'atténuation est l'effet photoélectrique (qui va induire de la XRF). Alors que les particules α perdent toute leur énergie dans les premiers 25 μm , les rayons X pénètrent bien au-delà de 100 μm (Figure II-6).

Une fois que les photons X ont été émis par l'atome excité (en supposant qu'ils aient échappé à l'effet Auger), encore faut-il qu'ils atteignent la surface de l'échantillon pour pouvoir être détectés. Ces émissions caractéristiques vont elles-aussi être atténuées par la matrice de l'échantillon. En général, l'atténuation est plus faible pour les photons caractéristiques d'énergie élevée et donc, dans le cas des émissions $K\alpha$ d'énergie $E_{K\alpha}$, pour les éléments chimiques de numéro atomique élevé. De plus, les atomes des éléments légers sont surtout excités par les particules α qui ne pénètrent pas beaucoup l'échantillon, alors que les éléments lourds sont surtout excités par les rayons X incidents qui pénètrent plus profondément (Figure II-6). Ainsi, les photons caractéristiques des éléments lourds proviennent d'une profondeur moyenne plus élevée (Figure II-7).

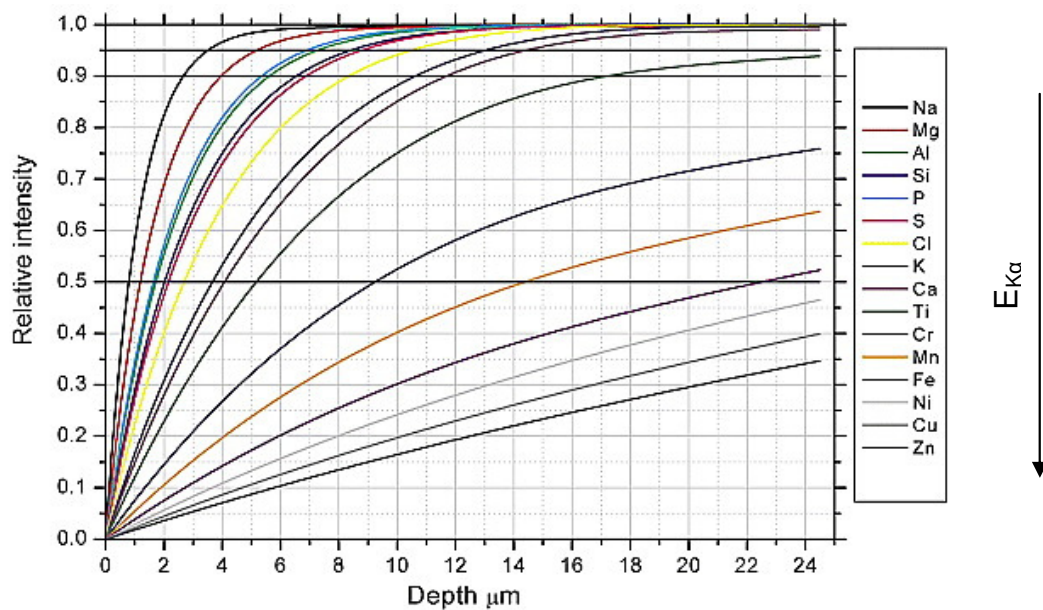


Figure II-7. Profondeurs échantillonnées par les photons de XRF et de PIXE détectés par l'APXS, selon les éléments chimiques, en intensités cumulatives (pour un échantillon de composition andésitique). Par exemple, 50 % de l'intensité des rayons X caractéristiques du Na proviennent d'une couche d'épaisseur 0.8 μm , alors que pour le Fe la valeur de cette épaisseur est 22.5 μm . [Rieder et al., 2003]

¹⁸ Ernest Rutherford (1871-1937) : physicien britannique, spécialiste des ondes électromagnétiques (prix Nobel de chimie en 1908).

Les abondances mesurées par analyse des spectres X sont théoriquement sensibles aux variations de composition avec la profondeur. Sur Terre, les échantillons sont souvent finement broyés afin de s'affranchir de ce problème, mais dans notre cas martien (celui de l'APXS), nous ne disposons pas de cette option. De telles hétérogénéités compositionnelles avec la profondeur pourraient donc générer des erreurs de mesure, difficilement quantifiables. Néanmoins, à une échelle de quelques μm , cela ne doit pas avoir un impact significatif sur les compositions mesurées par l'APXS.

II-1.6. Les effets de matrice

Le phénomène de l'absorption des rayonnements incidents (rayons X et particules α) et caractéristiques par l'échantillon peut être considéré comme un effet de matrice, mais nous allons nous intéresser ici à un autre effet : le phénomène dit de surexcitation. En toute rigueur, l'intensité des raies caractéristiques d'un élément chimique n'est pas directement proportionnelle à l'abondance de celui-ci. Si l'énergie d'un photon X caractéristique d'un premier élément est voisine de l'énergie de liaison électron-noyau d'un second élément, ce photon X sera réabsorbé préférentiellement par l'atome du second élément, entraînant éventuellement une fluorescence secondaire (Figure II-8) pour ce second atome (surexcitation). Si le spectre obtenu en retour est analysé sans prendre en compte cet effet, l'abondance du premier élément va paraître inférieure à ce qu'elle est vraiment, alors que ce sera l'inverse pour le second élément. Etant donné que les paires d'éléments susceptibles de générer ce genre de problème sont connues, ces effets de matrice peuvent être pris en compte au niveau des itérations de l'algorithme de déconvolution des spectres X (cf §II-3), même s'il est délicat de maîtriser parfaitement leur impact sur la composition mesurée.

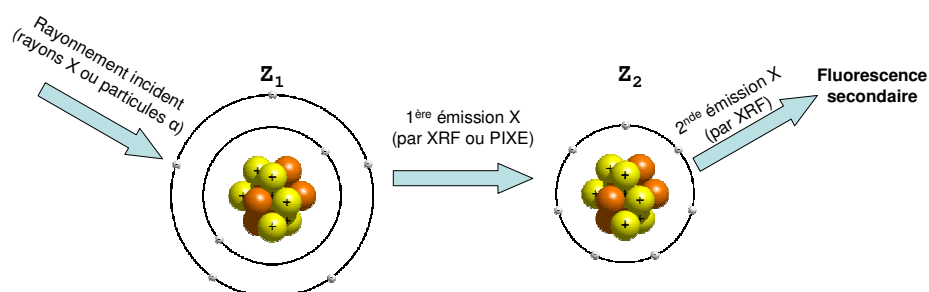


Figure II-8. Fluorescence secondaire.

Notons enfin qu'il existe d'autres effets de matrice possibles [Jenkins et de Vries, 1970], liés aux propriétés physiques de l'échantillon (taille de grain et effets de surface) ou aux liaisons chimiques des atomes excités avec les autres atomes de la matrice. Dans le cas de l'APXS, ces effets ne sont pas pris en compte (la nature des échantillons analysés ne suggère pas qu'ils soient d'une ampleur significative).

II-2. Utilisation de la spectrométrie X dans l'exploration du système solaire

II-2.1. Depuis l'orbite

La spectrométrie X peut être utilisée pour mesurer la composition de la surface d'un corps planétaire depuis l'orbite, à condition que l'astre observé ne possède pas d'atmosphère, puisqu'elle absorberait les rayons X. Dans ce cas, la source d'excitation provient directement du rayonnement solaire. Cela complique un peu les choses, puisqu'à la différence de la source radioactive embarquée des spectromètres utilisés in-situ, dont le rayonnement incident est constant, notre astre bienfaiteur rayonne au gré de ses humeurs. Le rayonnement du Soleil est bien connu, mais il présente dans le domaine X un spectre loin d'être mono-chromatique, étendu sur une large plage de longueurs d'ondes, dont l'intensité et la forme varient au cours du temps. Il faut donc également mesurer ce rayonnement (à l'aide d'un autre instrument) afin d'analyser correctement le spectre réémis par la surface de l'astre irradié par le Soleil. Cette méthode a été utilisée, ou va l'être, pour plusieurs missions (Tableau II-2). Il a fallu pour l'instant se contenter de certains rapports d'éléments chimiques dans certaines zones de la Lune [Clark et Hawke, 1981], des astéroïdes 433 Eros [Trombka et al., 2000] et 25143 Itokawa [Okada et al., 2006], ou au mieux de la mesure de l'abondance de Ca dans certaines régions lunaires [Grande et al., 2007], favorisée par une éruption solaire (qui avait excité la surface de manière plus intense qu'en période calme).

Mission	Instrument	Cible	Début d'observation
Luna 12 (URSS)	(pas de nom ?)	Lune	1966
Apollo 15 & 16 (USA)	(pas de nom ?)	Lune	1971 & 1972
NEAR Shoemaker ¹⁹ (USA)	XGRS	433 Eros	2000
SMART-1 (Europe)	D-CIXS	Lune	2005
Hayabusa (Japon)	XRS	25143 Itokawa	2005
SELENE (Japon)	XRS	Lune	2007
Chang'e-1 (Chine)	X射线谱仪	Lune	2007 ?
Chandrayaan 1 (Inde)	CIXS	Lune	prévu 2008
MESSENGER (USA)	XRS	Mercure	prévu 2011
BepiColombo (Europe)	MIXS	Mercure	prévu 2019

Tableau II-2. Spectrométrie X depuis l'orbite (exploration du système solaire).

¹⁹ Eugene Merle Shoemaker (1928-1997) : planétologue américain (un des fondateurs de la planétologie), connu entre autres pour la co-découverte de la comète Shoemaker-Levy 9 (D/1993 F2) qui a impacté Jupiter en 1994.

II-2.2. Au sol

II-2.2.1. Avant l'APXS

La spectrométrie X a été utilisée avec succès par plusieurs sondes automatiques pour réaliser des mesures de composition en surface de la Lune, de Mars et de Vénus (Tableau II-3). Certaines sondes utilisaient uniquement la XRF alors que d'autres sondes privilégiaient la PIXE. Notons que le Tableau II-3 ne fait pas mention des sondes qui ont connu un destin tragique avant que leurs instruments de spectrométrie X ne puissent renvoyer des données (Phobos 1 & 2, Mars 96, Beagle 2).

L'histoire des instruments de spectrométrie X in-situ, et en particulier celle de l'APXS, est étroitement liée à celle des instruments de spectrométrie α et proton in-situ [Rieder et al., 1997]. En irradiant l'échantillon par exposition à une source radioactive, ces trois techniques d'analyse permettent d'avoir accès à la composition élémentaire des échantillons, pour différentes plages d'éléments chimiques (cf §II-2.2.2). Des données de composition in-situ ont été obtenues à la surface de la Lune dès les années 1960, par les sondes Surveyor 5, 6 et 7, par spectrométrie α et proton [Turkevich et al., 1969]. L'instrument était positionné en face du régolite lunaire pour l'irradier et récolter les particules α et les protons en retour.

Les Soviétiques ont été les premiers à faire de la spectrométrie X in-situ (autre part que sur Terre) dès 1970, grâce à l'instrument RIFMA-M [Kocharov et Victorov, 1974], monté sur les rovers Lunokhod 1 et 2 (notons au passage que le record de la plus grande distance parcourue par un véhicule à la surface d'un astre différent de la Terre n'est détenu ni par la jeep lunaire des astronautes d'Apollo, ni par les MERs, mais est toujours la propriété de Lunokhod 2 avec ses 37 km !). Ils analysaient la surface du régolite de manière similaire à ce que faisaient les sondes Surveyor (en modes α et proton). Il peut paraître surprenant que la spectrométrie X n'ait pas été utilisée plus souvent pour mesurer la composition des roches lunaires in-situ : seuls les rovers soviétiques Lunokhod ont adopté cette technique. Mais tout s'est passé très vite et les retours d'échantillons lunaires ont eu lieu assez tôt après l'arrivée des premiers atterrisseurs (le tout premier alunissage en douceur étant effectué par la sonde soviétique Luna 9 en 1966), grâce aux astronautes du programme Apollo (382 kg de 1969 à 1972) et, en quantités plus modestes, aux missions automatiques soviétiques Luna (326 g de 1970 à 1976). Pour Mars, il faudra patienter encore un peu pour le retour d'échantillons (et beaucoup plus pour Vénus !). Enfin, n'oublions pas non plus les météorites lunaires et martiennes (cf §I-1.3.2) découvertes sur Terre...

Utilisé sur Mars en 1976, l'instrument XRFS (X-ray Fluorescence Spectrometer) des sondes américaines Viking en 1976 (cf §I-1.3.3.1) semble toutefois avoir marqué les esprits de manière plus efficace. Les sondes Viking n'ont analysé (par spectrométrie X) que des sols, récoltés à différents endroits, à l'aide du bras robotique des atterrisseurs. Plusieurs grammes étaient récupérés à l'aide d'une sorte de pelle rotative située au bout du bras [Ezell et Ezell, 1984]. Une tranchée était creusée, et le contenu de la pelle était ensuite tamisé puis placé dans un entonnoir qui le guidait jusqu'à l'instrument XRFS, situé à l'intérieur du corps de l'atterrisseur. Après analyse, la matière était éjectée de la chambre d'analyse pour laisser la place libre pour un nouvel échantillon. Les résultats ont été convaincants [Clark et al., 1982] et ce type d'instrument est devenu un passager relativement fréquent des sondes interplanétaires de surface.

Dans les années 1980, les Soviétiques sont parvenus à obtenir des compositions chimiques de la surface de Vénus, à plusieurs reprises, malgré des conditions infernales [Surkov, 1997]. Les sondes soviétiques vénusiennes analysaient plusieurs grammes de matière récoltés à l'aide d'un système de forage, puis amenées jusqu'à la chambre d'analyse dans laquelle le vide était fait, à l'intérieur de la sonde, par un système complexe de tube de transfert [Surkov, 1997]. Les propriétés physiques de l'échantillon analysé (par spectrométrie X), déduites des données du système de forage, semblent indiquer qu'il s'agissait de cendres volcaniques compactées (ce qui est cohérent avec les compositions mesurées).

Mission	Instrument	Cible	Année d'atterrissage
Lunokhod 1 & 2 (URSS)	RIFMA-M	Lune	1970 & 1973
Viking 1 & 2 (USA)	XRFS	Mars	1976
Venera 13 & 14 (URSS)	Arakhis-2	Vénus	1982
Vega 2 (URSS)	BDRP-AM25	Vénus	1985
MPF (USA)	APXS	Mars	1997
MER (USA)	APXS	Mars	2004
MSL (USA)	APXS	Mars	<i>prévu 2010</i>
Rosetta (Europe)	APXS	Comète 67P	<i>prévu 2014</i>

Tableau II-3. Spectrométrie X au sol (exploration du système solaire).

Les missions soviétiques du programme Phobos comportaient plusieurs instruments de spectrométrie X in-situ. Un exemplaire de l'Alpha-X Experiment [Hovestadt et al., 1988], en quelque sorte un *proto-APXS*, était à bord de chacun des atterrisseurs de Phobos 1 et 2 qui devaient se poser à la surface de Phobos. Un autre instrument, le ARS-FP (Automatic X-ray Fluorescence Spectrometer), équipait le hopper (sorte d'atterrisseur-sauteur destiné lui aussi à étudier la surface de Phobos) [Kemurdzhian et al., 1989] de Phobos 2. Malheureusement, ni Phobos 1, ni Phobos 2 (malgré son "demi-échec"), ne leur auront laissé l'opportunité de montrer leurs capacités.

Des instruments de spectrométrie X in-situ faisaient également partie de la charge utile scientifique de la mission russe Mars 96. Cette fois-ci l'objectif n'était plus la composition de Phobos mais celle de Mars. Les deux pénétrateurs de Mars 96 contenaient chacun un instrument ANGSTREM, spectromètre X destiné à mesurer la composition martienne en profondeur [Surkov et Kremnev, 1998]. Notons qu'il ne faut pas confondre ANGSTREM avec ALPHA, un autre instrument de spectrométrie α -proton (sans mode X), destiné à analyser la composition chimique mais pour une plage d'éléments chimiques différente (plus légers). Le *proto-APXS* des missions Phobos avait été quant à lui de nouveau sélectionné, pour équiper les deux atterrisseurs de Mars 96 (Surface Stations) mais avait dû être reconçu en raison de contraintes plus sévères en termes de masse, de taille et de consommation. A quelques différences mineures près, il s'agissait du même instrument que celui qui équipera le rover Sojourner de la mission MPF [Rieder et al., 1997] quelques mois plus tard. Mars 96 ne connaîtra malheureusement pas le même succès que MPF puisqu'elle se désintégrera dans l'atmosphère terrestre lors de son lancement.

II-2.2.2. De l'APXS de MPF à l'APXS de MER

L'APXS de la mission MER [Rieder et al., 2003] est une version évoluée de l'APXS de la mission MPF [Rieder et al., 1997]. Si l'acronyme APXS est le même pour les deux versions de l'instrument, les significations sont différentes : Alpha Proton X-ray Spectrometer pour MPF et Alpha Particle Spectrometer pour MER. La version MPF disposait en effet de trois modes de détection (α , proton et X) mais, sur la version MER, le mode proton a été jugé redondant en raison de l'amélioration du mode X, qui couvre désormais une plage d'éléments chimiques plus large (Figure II-9). La version MER ne dispose donc que des modes de détection α et X.

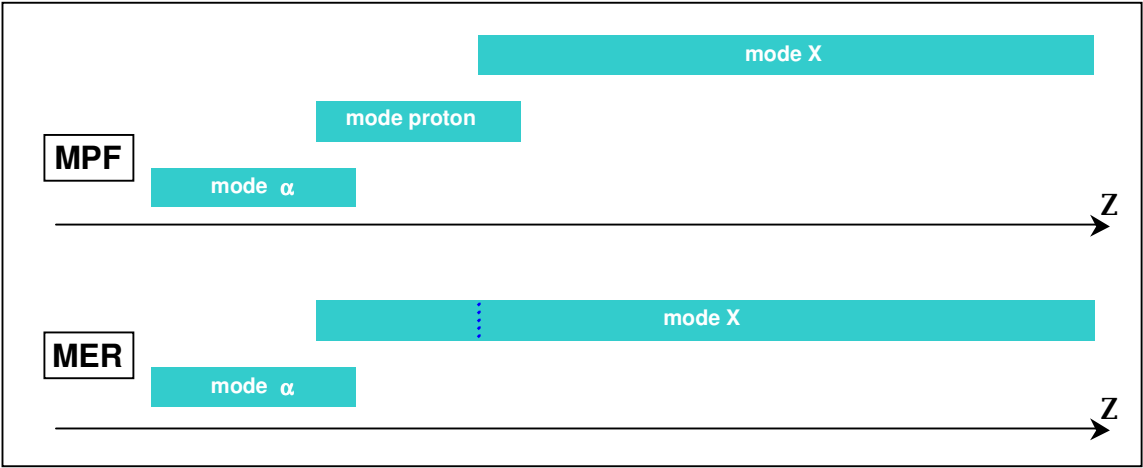


Figure II-9. Schéma simplifié des plages d'éléments chimiques pour lesquelles les performances (supposées) des différents modes de détection sont satisfaisantes.

Précisons que si les modes de détection évoqués dans ce paragraphe font intervenir différents phénomènes physiques (Tableau II-4), l'excitation reste à chaque fois fournie par la source radioactive (les atomes de ^{244}Cm). Les différents modes de détection fonctionnent ainsi en même temps.

Source d'excitation	Retour	Phénomène physique
^{244}Cm	photons X	photons X
		XRF
	photons X	PIXE
	particules α	particules α
		rétro-diffusion de Rutherford
	protons	réaction nucléaire (α, p)

Tableau II-4. Phénomènes physiques mis en jeu pour les différents modes de détection de l'APXS (la version MPF étant la seule à utiliser, en théorie, tous les modes).

Le rover Sojourner de la mission MPF a pu mesurer, outre la composition de certains sols, celle de plusieurs roches (cf §I-1.4.3). La tête de l'instrument (en l'occurrence la Contact

Ring de l'APXS), située à une extrémité du rover, était directement mise en contact avec l'échantillon. Les rovers de la mission MER ont procédé de même, l'APXS étant cette fois-ci disposé au bout d'un bras articulé (cf §I-2.3). Ils ont pu également avoir accès à la composition de l'intérieur de plusieurs roches, grâce au RAT, ainsi qu'à celles des poussières éoliennes capturées par les aimants. Nous reviendrons sur le mode opératoire (§II-3) et les différents types d'échantillons analysés par Spirit et Opportunity (Chapitre III).

II-2.2.3. Les missions futures

Après avoir mentionné l'instrument XRS (X-ray Spectrometer) de Beagle 2, le petit atterrisseur britannique perdu (pour des raisons inconnues) après son largage par la sonde européenne Mars Express, tournons nous maintenant vers l'avenir. Un APXS fait également partie de la charge utile scientifique de l'atterrisseur de la mission Rosetta. En 2014, il devrait permettre d'analyser la composition de la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Bien que la sonde Rosetta ait été lancée après les MERs, son APXS avait dû être livré avant celui des rovers Spirit et Opportunity. Il s'agit par conséquent d'une version intermédiaire entre celles de MPF et de MER [Klingelhöfer et al., 2007], le mode proton ayant déjà été abandonné comme c'est le cas pour la version MER (il reste donc le mode α et le mode X). Enfin, un APXS est en cours de développement pour le rover de la prochaine mission MSL, dont l'atterrissage à la surface de Mars est prévu pour 2010. A l'heure où ces lignes sont rédigées peu d'informations sont disponibles en ce qui concerne les améliorations apportées à cette nouvelle version par rapport à celle des MERs (le mode α semble toutefois avoir été abandonné, le mode X devenant l'unique mode de fonctionnement de l'instrument).

Le rover de la mission MSL devait initialement disposer d'un RAT (au bout de son bras articulé), mais il semble que celui-ci ait été finalement éliminé de la charge utile [Vasavada et al., 2007]. Néanmoins, l'APXS pourra peut-être avoir accès à des échantillons d'un type nouveau s'il lui est possible d'analyser la matière récupérée par le système de forage. En outre, une analyse de l'intérieur des roches pourra quand même être réalisée grâce à l'instrument ChemCam (Chemistry Camera) dont le laser, utilisé pour réaliser de la LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), peut petit à petit creuser la cible (sur quelques mm).

En ce qui concerne l'APXS de la mission Rosetta, il devrait pouvoir mesurer la composition de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko à plusieurs endroits et à différentes profondeurs, profitant de la capacité de l'atterrisseur à tourner sur lui-même et de son système de forage [Klingelhöfer et al., 2007]. On s'attend à ce que la matière rencontrée en surface de la comète soit un mélange de glace et de poussière.

II-2.3. Description de l'instrument APXS de la mission MER

La description de l'APXS équipant les rovers MER est détaillée dans [Rieder et al., 2003]. Nous allons en présenter les principales caractéristiques dans les paragraphes suivants.

Masse	250 g pour la tête de l'instrument (Sensor head) + 120 g pour l'électronique dans le corps du rover
Consommation	2.5 W
Dimensions (Sensor Head)	84 mm (hauteur) × 52 mm (diamètre)
Sources radioactives	6 sources de ^{244}Cm d'une activité totale de 1.1 GBq
Distance sources-échantillon	~ 30 mm
Distance échantillon-détecteurs	~ 30 mm
Plage de détection X en énergie	[0.85 keV – 16 keV]
Nombre de canaux en énergie	512 (plage d'environ 30 eV pour chaque canal)
Résolution en énergie (à 6.4 keV)	160 eV (intégrations nocturnes longues) 200 eV (mesures de type T&G)

Tableau II-5. Principales caractéristiques de l'APXS.

II-2.3.1. La géométrie de l'instrument

L'APXS est monté à l'extrémité du bras articulé des MERs (avec le RAT, le MIMOS et le MI, cf §I-2.3.3), qui permet de le placer en face de la surface à analyser. Le Tableau II-5 présente ses principales caractéristiques, et la Figure II-10 la disposition des différentes parties de la tête de l'instrument (la photo a été prise avec les portes ouvertes). Ces principales parties sont l'électronique, les sources radioactives, les détecteurs et l'anneau de contact (Contact Ring). Notons aussi qu'une autre partie de l'électronique est située dans le corps du rover.

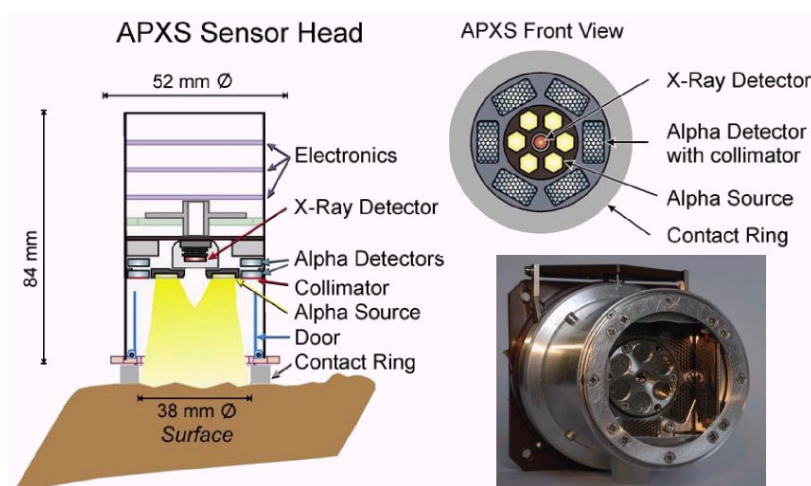


Figure II-10. L'instrument APXS (version MER).
[Rieder et al., 2003]

Le diamètre de l'instrument dépasse les 5 cm mais celui de la surface échantillonnée est de 3.8 cm, ce qui est inférieur aux 4.5 cm de diamètre de la surface dégagée par le RAT. Le fait de mettre la Contact Ring au contact de l'échantillon assure que la géométrie de mesure reste sensiblement la même, et les distances moyennes *sources-échantillon* et *échantillon-détecteurs* sont de 30 mm.

II-2.3.2. Détection des photons X

Le détecteur va permettre de trier, en fonction de leur énergie, les photons X émis par la surface de l'échantillon lorsqu'elle est exposée aux sources radioactives (par XRF et PIXE). La plage d'énergie s'étend environ de 850 eV à 16 keV, et est divisée en 512 canaux couvrant chacun une bande d'énergie d'environ 30 eV, à l'exception du dernier canal, qui compte les photons ayant une énergie supérieure à 16 keV [Rieder et al., 2003].

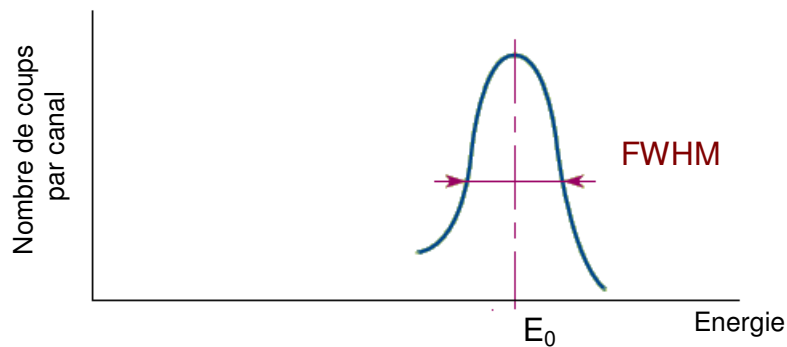


Figure II-11. Largeur à mi-hauteur (du maximum du pic).

La résolution en énergie de l'instrument peut s'exprimer en termes de FWHM (Full Width at Half Maximum) à une énergie donnée E_0 (Figure II-11). Au niveau du détecteur, un photon X va générer une impulsion électrique dont l'amplitude est directement liée à son énergie, et va être comptabilisé dans un certain canal en fonction de cette amplitude. Mais un photon d'une énergie donnée n'est pas systématiquement comptabilisé dans le canal correspondant à cette énergie et les raies vont apparaître sous forme de pics approximativement gaussiens (ils sont en réalité légèrement asymétriques). Dans les conditions optimales d'intégration nocturne longue (à des températures fraîches), la résolution en énergie à 5.9 keV (énergie de la raie $K\alpha$ du Fe) est de 160 eV. Pour les mesures courtes de type T&G (*touch and go*, cf § II-3), elle est typiquement de 200 eV [Gellert et al., 2006]. Les comptages du nombre de photons détectés pour ces différents canaux d'énergie vont ainsi former le spectre X de l'échantillon analysé (Figure II-12). Les raies caractéristiques des différents éléments chimiques, si leur énergie est comprise entre 850 eV et 16 keV, vont alors être identifiables dans le spectre X.

II-2.3.3. Les principales améliorations (APXS MER vs APXS MPF)

En se basant sur l'expérience acquise avec la mission MPF, certaines améliorations ont été apportées à l'APXS. Nous allons indiquer ici les principales innovations par rapport à l'ancienne version de l'instrument.

Les performances intrinsèques du détecteur de rayons X sont bien meilleures et la résolution (en énergie) a été fortement améliorée. L'électronique des détecteurs (X et α) a également subi quelques changements. De plus, on a maintenant une disposition plus astucieuse (en l'occurrence coaxiale, cf. Figure II-10) des sources et des détecteurs ainsi qu'une meilleure protection des sources radioactives de ^{244}Cm . Rappelons aussi que le mode proton, présent sur la version MPF, ne l'est plus sur la version MER (cf §II-2.2.2).

Enfin, un système de portes a été créé pour protéger les détecteurs de l'APXS, de la poussière martienne. Les portes, à l'intérieur desquelles se trouve une cible de calibration, s'ouvrent de manière astucieuse : non pas grâce à un moteur, qui aurait alourdi l'IDD tout en augmentant le risque de pannes, mais par un mécanisme beaucoup plus simple, similaire à celui qui sert à faire rentrer et sortir la pointe d'un stylo à bille. Malheureusement, après quelques dizaines de journées martiennes en opération sur Mars, il a été décidé qu'il valait mieux laisser les portes de l'instrument ouvertes, plutôt que de risquer de se retrouver avec celles-ci bloquées en position fermée.

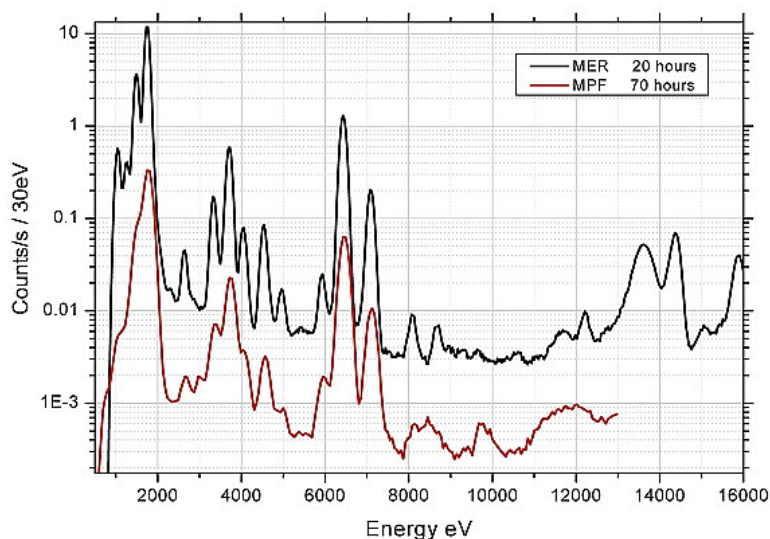


Figure II-12. Comparaison des performances des APXS des missions MPF et MER (spectres obtenus en laboratoire avec le même échantillon, les durées d'intégration étant indiquées sur la figure). [Rieder et al., 2003]

S'il est vrai que le nombre de sources radioactives a diminué par rapport à la version MPF (6 au lieu de 9), les performances du détecteur X sont par contre nettement meilleures. Et au final, comme le montre la Figure II-12, il en résulte un avantage indéniable. Pour des faibles températures (comme celles de la nuit martienne) la résolution (à 6.4 keV) de la version MPF était de 250 eV, alors que celle de l'APXS est désormais de 160 eV [Gellert et al., 2006], ce qui réduit les superpositions des pics caractéristiques.

II-2.3.4. Le mode α

A l'heure où ces lignes sont rédigées, les données du mode α (cf §II-2.2.2) des APXS de Spirit et Opportunity n'ont pas encore été utilisées pour mesurer des abondances en utilisant la rétro-diffusion de Rutherford, comme cela était initialement prévu, en raison de la qualité médiocre des spectres α [Gellert et al., 2006].

Pourtant, malgré la sensibilité extrême du mode α à l'atmosphère, certaines personnes étaient parvenues à exploiter les spectres α (et proton) de la mission MPF [Foley et al., 2003]. Ils avaient notamment pu corriger les abondances en Na mesurées d'après le mode X. L'abondance en O avait également été évaluée, et suggérait la présence d'eau liée dans certains échantillons. Enfin, ni le N ni le C n'avaient été détectés, ce qui avait toutefois

permis de proposer une limite maximum pour l'abondance en C (en l'occurrence 0.3 % wt.).

Malheureusement (du moins pour le mode α), le mode X a été privilégié au détriment du mode α dans la conception de la version MER de l'APXS [Gellert et al., 2006]. Par rapport à la version MPF, quelques modifications dans la géométrie de l'instrument ont ainsi réduit la qualité du mode α . Une protection (un film de Ti) a également été mise en place devant les sources radioactives pour éviter de contaminer les échantillons analysés, mais l'énergie des particules α s'en est trouvée réduite.

Néanmoins, même si les spectres α de la mission MER n'ont pas pu être utilisés comme pour MPF, ceux d'Opportunity ont été utilisés de manière astucieuse et inattendue. Il se trouve en effet que les particules α émises par la radioactivité naturelle de certains éléments (le ^{222}Rn et le ^{210}Po) tombent dans la plage d'énergie couverte par les spectres α de l'APXS (de 0 à 6 MeV). Ces éléments sont ainsi potentiellement détectables par l'APXS. La détection est également rendue possible par la présence du film de Ti qui atténue l'énergie des particules α incidentes, et donc la rétrodiffusion de Rutherford mesurée, qui aurait pu masquer ces signaux de radioactivité naturelle. Grâce à une analyse poussée des spectres α , le ^{210}Po a été détecté sans ambiguïté, ce qui a été interprété comme la preuve d'une exhalaison récente et continue de ^{222}Rn , un gaz noble mais radioactif [Meslin et al., 2006]. Ceci plaide en faveur de la présence de molécules d'eau à proximité de la surface, et donne des indications sur le cycle de la poussière martienne.

II-3. Mode opératoire

II-3.1. Contraintes opérationnelles

L'APXS ne consomme pas beaucoup d'énergie (cf Tableau II-5), mais requiert un certain temps d'intégration. Les intégrations longues, les plus fréquentes, durent plusieurs heures et sont généralement effectuées pendant la nuit martienne. Les températures fraîches étant propices à l'obtention de spectres de qualité, la résolution de l'instrument se dégradant avec la température (Figure I-1). Si l'intégration a lieu à une température trop élevée, le spectre peut devenir inexploitable, comme cela a été le cas à plusieurs reprises au début de la mission. En fonction de l'agenda des rovers, il arrive aussi qu'on procède à des intégrations courtes (typiquement 30 min), dites *touch and go*, suffisantes pour avoir une estimation des abondances des éléments majeurs. Notons que la température est relevée toutes les 30 s, à l'intérieur et à l'extérieur de l'instrument, pendant les périodes d'intégration.

Les intégrations sont souvent (mais pas toujours) faites sur les mêmes cibles que celles du spectromètre Mößbauer (cf §I-2.3.3.3), celles-ci ayant éventuellement été brossées ou rabotées à l'aide du RAT (cf §I-2.3.3.1). Les roches peuvent en effet être mesurées à trois niveaux : avec leur couche de poussière, au niveau de leur surface débarrassée de la poussière, ou à une profondeur de quelques mm. L'ajustement de la position du spectromètre Mößbauer a également servi à régler celle de l'APXS, en enchaînant les intégrations effectuées par les deux instruments avec une simple rotation de la tête de l'IDD.

La planification des intégrations réalisées par l'APXS dépend des activités du rover. Bien entendu, les différents instruments de l'IDD (APXS, MIMOS, RAT et MI) ne peuvent pas travailler sur un échantillon en même temps, mais ils fournissent des informations complémentaires. D'autre part, les intégrations de nuit ne sont pas toujours évidentes à mettre en œuvre. Il est en effet nécessaire d'avoir évalué le volume de travail de l'IDD, à partir de l'analyse des images obtenues grâce aux Hazcams avant (cf §I-2.3) par les équipes chargées des opérations [Squyres et al., 2003], pour positionner l'APXS et réaliser une intégration. Il serait par exemple impossible de programmer un déplacement du rover vers un nouveau site, même proche, juste avant la tombée de la nuit (il ne se déplace que de jour), et une intégration APXS dans la foulée, sur une cible visible depuis l'emplacement précédent. Malgré ces contraintes, beaucoup d'échantillons ont été analysés par l'APXS (cf Chapitre III).

II-3.2. Récupération des spectres

Une mesure se décompose en une série de périodes d'intégration. La première est généralement très courte et sert à démarrer l'instrument (elle dure typiquement quelques minutes). Chaque période d'intégration donne un spectre, repéré par un numéro d'identification unique. La mémoire interne de l'instrument est capable de stocker un jeu de 12 spectres. Chaque fois qu'on reçoit un jeu de données, il est ainsi constitué de 12 spectres parmi lesquels il convient d'identifier lesquels sont nouveaux. Le rover n'effectue évidemment pas de mesures tous les *sols*²⁰ (jours martiens), mais il arrive que plusieurs jeux de données soient reçus pour un même *sol*. Les données arrivent dans des délais plus ou moins longs selon les priorités des autres communications des rovers. Il convient alors de consulter les plans et rapports d'activité du rover (le *MER Analyst's Notebook*, disponible sur Internet par le lien suivant : <http://anserver1.eprsl.wustl.edu>) pour vérifier à quelle cible correspond chaque spectre.

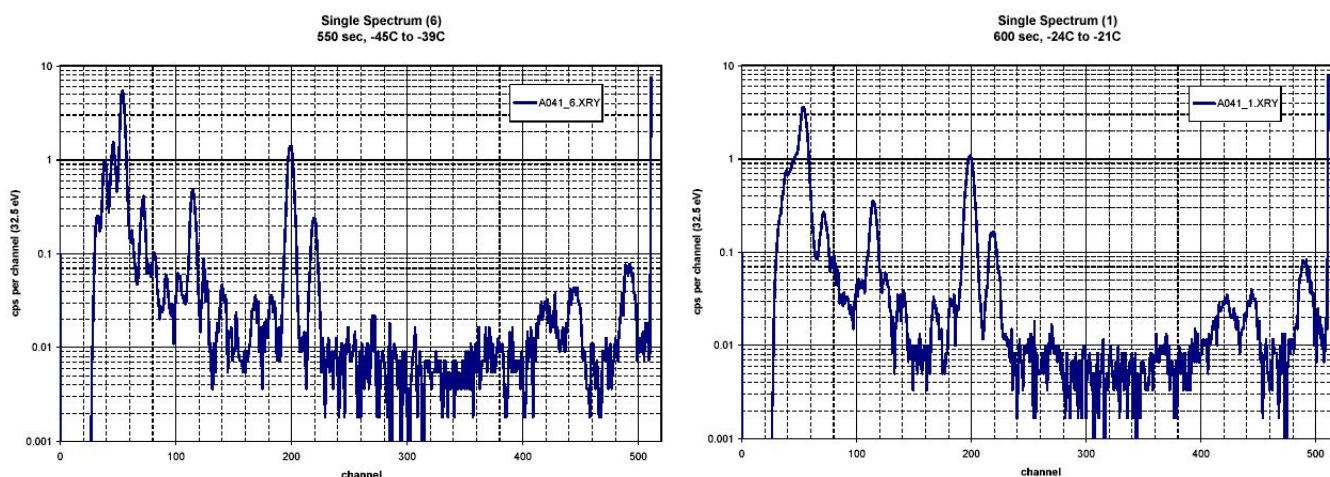


Figure II-13. Influence de la température sur la qualité des spectres X pour une durée d'intégration similaire, la température étant <-30°C à gauche et >-30°C à droite (spectres bruts obtenus sur une même cible, par Spirit).

²⁰ Afin d'éviter la confusion entre les deux homographes *sol* (type d'échantillon) et *sol* (journée martienne), ce dernier sera noté en italique dans ce document.

L'utilisateur peut alors choisir les spectres qui lui paraissent convenables parmi ceux correspondant aux différentes périodes d'intégration pour un échantillon donnée. Celui lié au démarrage de l'instrument ou ceux réalisés à des températures trop élevées (Figure II-13) ne seront par exemple pas retenus [Gellert et al., 2006]. L'algorithme de déconvolution des spectres, si on en dispose, peut ensuite être appliqué à la somme des spectres retenus, et permet d'obtenir les abondances élémentaires. Même pour des températures suffisamment fraîches pour obtenir des spectres de qualité, i.e. $< -30^{\circ}\text{C}$, les variations de températures au cours des différentes périodes d'intégration sur un même échantillon peuvent induire un léger décalage des spectres en énergie. Les spectres sont alors réajustés, à partir des positions des pics caractéristiques, avant d'être sommés [Gellert et al., 2006].

II-3.3. Qualité globale des données

Les performances de l'APXS ont été remarquables. Même certains éléments traces ont pu être détectés (cf §II-4.4). Peu de problèmes susceptibles d'affecter la qualité des mesures ont été rencontrés.

Un (léger) problème instrumental est apparu au début des opérations. Il vient d'une mauvaise surprise concernant la valeur de l'impédance d'un des câbles utilisés dans l'IDD, information qui était indisponible lors de la livraison de l'instrument [Gellert et al., 2006]. Le seuil d'énergie minimum de détection est un peu plus élevé que prévu. Il est donc plus proche de la raie $K\alpha$ du Na (la raie la plus basse de la plage de détection en énergie) dont une petite partie est tronquée. Les abondances en Na sont par conséquent moins fiables que prévu, même si les incertitudes de mesures concernant le Na sont nettement plus faibles que pour la mission MPF (comme pour les autres éléments chimiques déjà détectés par l'APXS de MPF).

A un moment de la mission d'Opportunity (entre les mesures effectuées aux *sols* 312 et 368), une augmentation nette de la valeur moyenne des abondances en Na dans les roches et les sols de Meridiani a été dans un premier temps observée, ainsi qu'une augmentation, à un degré moindre, des abondances en Mg et Al [Gellert et al., 2008]. Comme une distance d'environ 3 km avait été parcourue entre temps, ces variations auraient pu s'expliquer par une variation dans la chimie de surface le long du parcours du rover. Mais ce saut de composition s'est par la suite avéré persistant (sur les roches et les sols) et, puisqu'il ne concernait que les éléments détectés les plus légers, cela suggérerait un possible changement des propriétés de l'APXS d'Opportunity. Ces indices ont permis de déterminer l'origine du problème. Le détecteur X est situé dans une petite enceinte scellée par une fenêtre de Be et remplie de N_2 à une pression de 1 bar. Une perte d'étanchéité de cette enceinte a certainement entraîné la fuite du N_2 , remplacé par de l'atmosphère martienne d'une pression bien moindre (environ 10 mbar). Ainsi, sur le trajet de 1.8 mm qui sépare la fenêtre de Be du détecteur, l'atténuation des émissions X caractéristiques des atomes de l'échantillon (cf §II-1.4) a été plus faible après cet incident. Cet effet de variation d'atténuation est plus sensible pour les photons caractéristiques des éléments légers, dont l'énergie est plus faible. Ce phénomène a été pris en compte, en utilisant les valeurs des coefficients d'absorption pour les longueurs d'onde des émissions caractéristiques, dans l'atmosphère de l'enceinte, avant et après la perte d'étanchéité. Les compositions ont été réévaluées pour les échantillons mesurés à partir du *sol* 368. Les

sauts en abondance de Na, Mg et Al ont alors disparu, confirmant la nature de l'incident responsable des variations de composition initialement observées [Gellert et al., 2008]. Notons enfin qu'aucun signe de dégradation des détecteurs n'a été observé, ce qui suggère que la fenêtre de Be, même si elle présente une fuite, remplit toujours son rôle de protection des détecteurs.

II-4. Des spectres X à la composition chimique

II-4.1. Les calibrations

La calibration de l'APXS va permettre de s'assurer de sa justesse. Les erreurs systématiques vont être évaluées grâce à une calibration en laboratoire, et les calibrations in-situ serviront à s'assurer que les performances de l'instrument ne varient pas pendant les opérations.

II-4.1.1. La calibration en laboratoire (sur Terre)

L'APXS a été testé sur un certain nombre de références géochimiques, i.e. des échantillons (réduits en poudre) dont les compositions étaient connues et même certifiées par des institutions qualifiées [Rieder et al., 2003]. Ces mesures ont été effectuées dans une chambre de simulation permettant de reconstituer les conditions de température et d'atmosphère martiennes, la plupart du temps à une température de -35°C sous une pression de CO_2 de 10 mbar. Certaines de ces mesures ont été effectuées avant le lancement, sur les modèles de vol. Après le lancement, la calibration a été poursuivie, en augmentant le nombre d'échantillons de référence et en utilisant un autre modèle de l'APXS [Gellert et al., 2006].

II-4.1.2. La calibration in-situ (sur Mars)

Pour tester les performances de l'APXS une fois sur Mars, on dispose en théorie de deux cibles de calibration [Rieder et al., 2003] :

- la cible de calibration interne, située à l'intérieur des portes de l'APXS, composée de fines couches d'Au, de C, et de Ni, le tout recouvrant le corps des portes, fait de Cu et de Be,
- la CCT (Compositionnal Calibration Target) située sur le châssis du rover, qui est une plaque de magnétite (Fe_3O_4), conçue pour le spectromètre Mößbauer mais également utilisable pour l'APXS.

Etant donné qu'il a été décidé de laisser les portes en position ouvertes assez tôt au cours de la mission (cf §II-2.3.3), la cible de calibration interne a été peu utilisée. Dans la pratique, les calibrations ont été plutôt effectuées en réalisant des intégrations avec l'instrument pointé vers l'atmosphère [Gellert et al., 2006]. Plusieurs raies sont visibles dans de tels spectres, provenant de l'atmosphère et de certaines parties de l'instrument (cf §II-4.2). Il est ainsi possible de détecter d'éventuelles variations dans les performances de l'instrument au cours de la mission (variations de la résolution en énergie ou de la correspondance entre les canaux et les plages d'énergie qui sont supposées leur correspondre, contamination des détecteurs, modifications du bruit de fond).

II-4.2. Les contributions autres que les émissions X caractéristiques de l'échantillon

Le spectre X mesuré n'est pas seulement le fruit des émissions de XRF et de PIXE des échantillons. D'autres phénomènes vont intervenir.

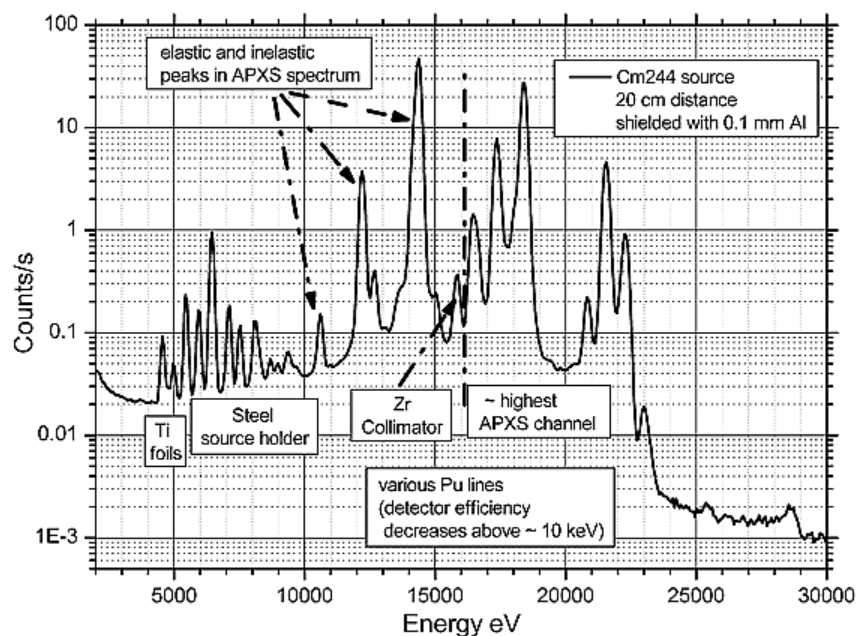


Figure II-14. Spectre du rayonnement X incident de l'APXS avec les différentes contributions des sources radioactives et de certaines parties de l'instrument.
[Rieder et al., 2003]

La diffusion de Rayleigh²¹ (élastique) et la diffusion Compton²² (inélastique) des photons X émis par les sources radioactives de l'APXS doivent être prises en compte. En raison de la nature du spectre du rayonnement X incident (Figure II-14), la conséquence principale (outre un bruit de fond) sera la présence de plusieurs pics dans la partie haute du spectre mesuré par l'APXS (Figure II-16), principalement les raies $L\alpha$ et $L\beta$ du Pu. Notons que les raies $K\alpha$ et $K\beta$ du Ti sont déjà (légèrement) visibles dans le rayonnement incident (Figure II-14), car le film de protection placé devant les sources radioactives est en Ti (cf §II-2.3.4). Diffusés par l'échantillon, les pics du Ti apparaîtront dans le spectre mesuré (s'ajoutant à un éventuel pic caractéristique lié à la présence de Ti dans l'échantillon).

L'atmosphère et certaines parties de l'instrument vont faire apparaître plusieurs pics dans le spectre X (Figure II-15). En ce qui concerne l'atmosphère martienne, cela va surtout se caractériser par la présence des raies caractéristiques $K\alpha$ et $K\beta$ de l'Ar. En ce qui concerne l'instrument, il va s'agir principalement des raies $K\alpha$ et $L\alpha$ du Zr, de la raie $K\alpha$ du Cu, et, plus discrètement, des raies $K\alpha$ du Ni, $L\alpha$ du Pb, et $L\alpha$ de l'Au [Gellert et al., 2006].

La source de ^{57}Co du spectromètre Mößbauer (cf §I-2.3.3.3), situé comme l'APXS au bout du bras articulé, va générer un certain bruit de fond, certes atténué par une protection en

²¹ Lord Rayleigh (1842-1919) : physicien britannique (prix Nobel de physique en 1904).

²² Arthur Holly Compton (1892-1962) : physicien américain (prix Nobel de physique en 1927).

Ta, par diffusion Compton des photons γ émis par sa source radioactive de ^{57}Co . Par chance pour l'APXS, la demi-vie du ^{57}Co n'est que de 271 jours (celle de la source de l'APXS, le ^{244}Pu , étant d'environ 18 ans) et ce bruit de fond a diminué de manière significative au cours de la mission des deux rovers. Cet effet est nettement visible sur la Figure II-15 où sont superposés des spectres d'atmosphère pris à différents moments de la mission.

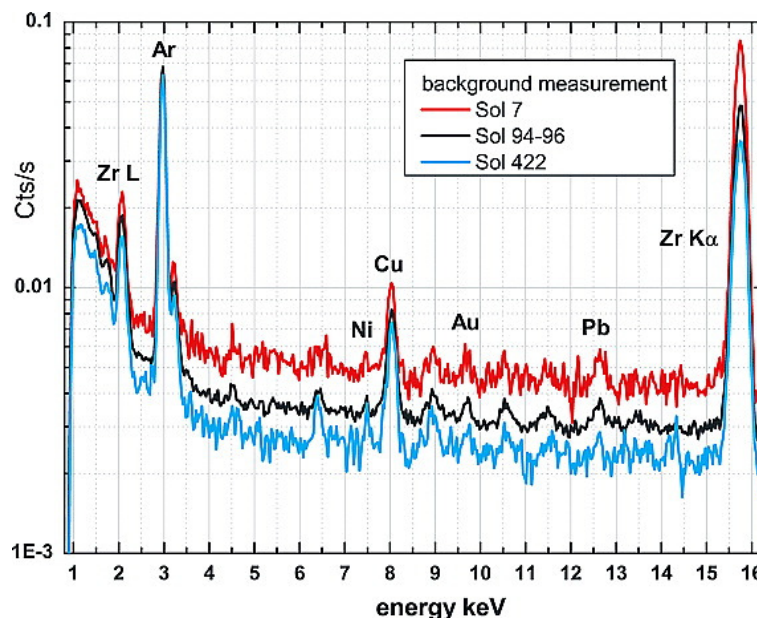


Figure II-15. Spectres X obtenus en pointant l'APXS vers l'atmosphère (à différents sols).
[Gellert et al., 2006]

Il est probable que les électrons éjectés des atomes de l'échantillon par le rayonnement provenant de la source (par effet photoélectrique ou par interaction des particules α avec le nuage électronique), ainsi que les électrons émis par diffusion Compton ou par effet Auger, génèrent un bremsstrahlung (rayonnement continu de freinage). Les particules chargées du rayonnement cosmique peuvent également être à l'origine d'un certain bruit de fond. Mais ces effets sont négligeables par rapport à ceux cités précédemment.

II-4.3. La déconvolution des spectres et le calcul des abondances

Cette étape cruciale et délicate consiste à extraire du spectre les aires des pics relatifs aux différents éléments chimiques, afin d'en déduire les abondances [Gellert et al., 2006]. Pour chaque élément, les amplitudes des pics caractéristiques vont être ajustées, les ratios pic-à-pic (pour les différentes émissions caractéristiques) étant fixés. Les positions des pics peuvent également varier dans de petits intervalles. Tous les paramètres vont être ajustés à l'aide d'un algorithme utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser l'écart entre le spectre reconstitué et le spectre mesuré (Figure II-16), en tenant compte des contributions autres que les émissions caractéristiques X de l'échantillon (cf §II-4.2). A chaque itération, les paramètres, dont les amplitudes des pics caractéristiques, sont ajustés. Les données de calibration permettent d'évaluer la composition à partir des aires des pics, la sensibilité n'étant pas la même pour tous les éléments (Figure II-1). Cette composition sert ensuite à évaluer les effets de matrice (cf §II-1.6), qui en dépendent, pour l'itération

suivante. Plusieurs itérations sont effectuées jusqu'à ce que la composition converge. En sortie, les abondances pour les différents éléments chimiques sont obtenues, ainsi que les erreurs statistiques les concernant [Gellert et al., 2006]. Cette version de l'algorithme est une évolution de celle qui était utilisée pour l'APXS de la mission MPF. Même si cette version sophistiquée n'était pas disponible, j'ai quand même eu accès aux abondances mesurées en tant que collaborateur de l'Athena Science Team. Après validation (et après un certain délai), les données sont archivées au Planetary Data System (PDS) de la NASA et accessibles à tous sur Internet par le lien suivant : <http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/mer/index.htm>.

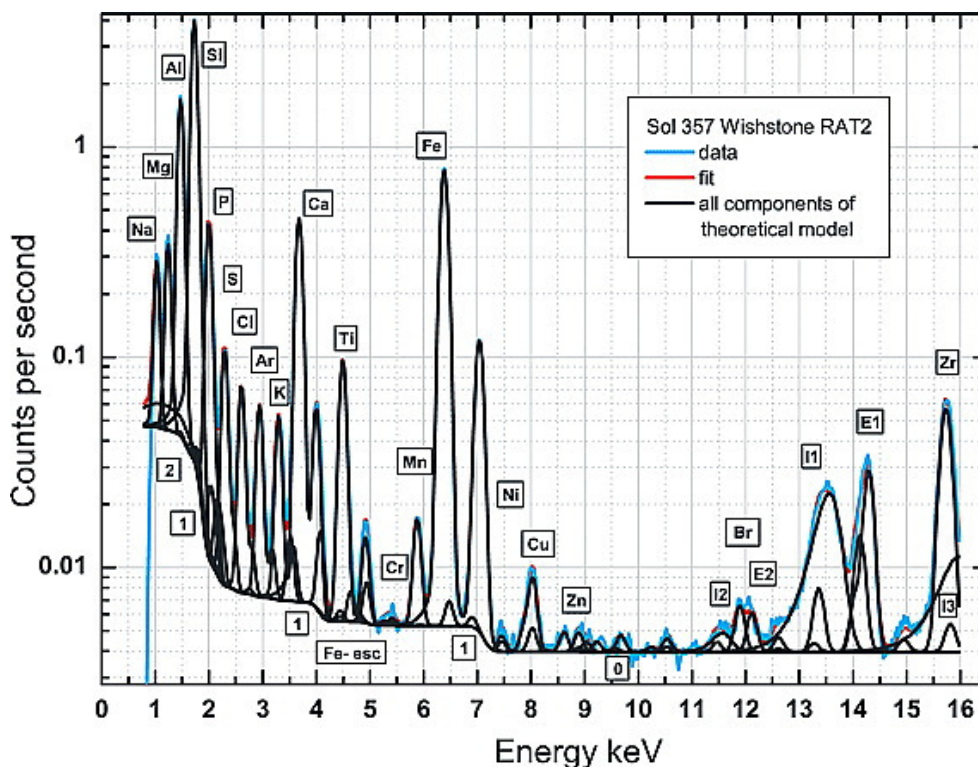


Figure II-16. Spectre X d'une roche martienne, où sont étiquetées les raies principales ($K\alpha$) des éléments typiquement mesurés par l'APXS, celle de l'Ar de l'atmosphère martienne, celles du Cu et du Zr de certaines parties de l'instrument, ainsi que les pics de diffusion élastique (E1, E2) et inélastiques (I1, I2, I3) du rayonnement incident. Le bruit de fond est ajusté grâce à une fonction en escalier (étiquettes 0, 1, 2).

[Gellert et al., 2006]

II-4.4. Les éléments détectés et mesurés

Les 16 éléments typiquement détectés dans les roches et les sols martiens sont indiqués dans le Tableau II-6, avec leurs oxydes typiques servant à la normalisation. Leurs raies $K\alpha$ sont visibles sur la Figure II-16 (y apparaissent aussi la raie $K\alpha$ de l'Ar de l'atmosphère martienne, ainsi que la raie $K\alpha$ du Cu et la raie $K\alpha$ du Zr, de certaines parties de l'instrument). Des éléments traces supplémentaires ont été également détectés dans certains échantillons martiens, la plupart du temps sans en mesurer l'abondance. Les éléments suivants ont ainsi été détectés occasionnellement : Co, Cu, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Ba, Pb [Yen et al., 2006].

Z	11	12	13	14	15	16	17	19	20	22	24	25	26	28	30	35
Elément	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Br
Oxyde	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	-	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	-	-	-
M _{ox.} /M _{él.}	1.35	1.66	1.89	2.14	2.29	2.50	-	1.20	1.40	1.67	1.46	1.29	1.29	-	-	-

Tableau II-6. Eléments typiquement détectés dans les roches et les sols martiens, et oxydes associés servant à la normalisation.

Les abondances obtenues sont exprimées en masse d'éléments (ou d'oxydes). L'APXS ne mesure pas les éléments légers dont le numéro atomique est inférieur à celui du Na. L'oxygène n'étant pas mesuré, une normalisation à 100 % en masse d'oxydes est effectuée, chaque élément étant mis sous la forme de son oxyde typique (Tableau II-6) sauf pour le Cl et les éléments traces. Il s'agit bien entendu d'une convention, qui suppose l'absence totale de certains éléments légers, pourtant susceptibles d'être présents dans des proportions non négligeables (surtout H, C, N). On suppose donc l'absence d'eau dans l'échantillon. Pour calculer ces abondances normalisées, le fer est supposé se présenter sous la forme FeO, mais le spectromètre Mößbauer nous renseigne par ailleurs sur ses états d'oxydation (cf §I-2.3.3.3). Pour passer des abondances en masse d'éléments à celles en masse d'oxydes, il suffit de les multiplier par le rapport entre la masse molaire $M_{\text{ox.}}$ de l'oxyde typique d'un élément donné et la masse molaire $M_{\text{él.}}$ de l'élément lui-même (Tableau II-6).

II-4.5. Incertitudes de mesure

II-4.5.1. Justesse de l'instrument

Il s'agit de l'aptitude de l'instrument à obtenir des résultats exempts d'erreur systématique (le terme anglais équivalent est *accuracy*). L'erreur relative systématique en abondance, pour chaque élément chimique i , peut être définie comme l'écart-type λ_i , évalué pendant les calibrations en laboratoire (cf II-4.1) sur un ensemble d'environ 60 échantillons de référence. Les calibrations en laboratoire avant lancement sont propres à l'instrument de chaque rover, alors que les calibrations en laboratoire après lancement sont réalisées sur un autre exemplaire de l'APXS. A l'aide de la calibration in-situ, on s'assure également que les performances des instruments ne se dégradent pas avec le temps.

Une table des erreurs systématiques pour les différents éléments chimiques, commune aux deux APXS de Spirit et d'Opportunity (et valable pour toute la durée de la mission), a été publiée [Gellert et al., 2006]. Elle est reportée dans le Tableau II-7.

II-4.5.2. Erreurs statistiques des mesures

L'erreur statistique est propre à chaque mesure (le terme anglais équivalent est *precision*). Elles sont dérivées des erreurs sur les aires des pics caractéristiques, ajustés lors de la déconvolution des spectres [Gellert et al., 2006]. Pour chaque mesure j et chaque élément chimique i , l'erreur relative statistique en abondance peut être définie par un écart-type $\mu_{i,j}$. Elle dépend de la durée d'intégration et des conditions de mesure. Bien évidemment, plus la durée d'intégration sera longue, plus les erreurs statistiques sur les abondances seront faibles (elles seront donc plus élevées pour les mesures T&G que pour les longues

intégrations nocturnes). Ces erreurs statistiques, pour la plupart des mesures (du moins jusqu'à une certaine date), ont été mises à disposition des membres de l'Athena Science Team (dont je fais partie), exprimées en abondances brutes.

Les erreurs statistiques sont propres à chaque mesure mais, afin de les comparer aux erreurs systématiques sur l'ensemble du jeu de données, une valeur moyenne en abondance relative est présentée dans le Tableau II-7, pour les éléments chimiques usuellement mesurés. Des erreurs statistiques moyennes en abondances absolues, en masse d'oxydes, ont été publiées par [Gellert et al., 2004]. Dans le Tableau II-7, elles ont été converties en masse d'éléments (cf §II-4.4) puis divisées par la valeur moyenne de l'abondance, pour chaque élément (sur l'ensemble du jeu de données). Notons que ces erreurs statistiques moyennes en abondances absolues, pour chaque élément, peuvent également être considérées comme des limites de détection pour l'APXS [Gellert et al., 2004]. Elles ont également été reportées (converties en masse d'éléments) dans le Tableau II-7.

Elément	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Be
Erreur systématique	11	14	7	3	15	15	30	15	7	20	19	8	7	16	16	20
Erreur statistique	9.8	2.0	2.0	0.9	2.3	0.8	3.6	22.7	0.8	3.2	9.3	10.8	1.3	9.2	15.9	20.1
Erreur totale	14.7	14.1	7.3	3.1	15.2	15.0	30.2	27.2	7.1	20.3	21.1	13.4	7.1	18.4	22.6	28.4
Limite de détection	0.2	0.1	0.1	0.2	0.01	0.02	0.03	0.1	0.04	0.02	0.02	0.02	0.2	40 ppm	40 ppm	30 ppm

Tableau II-7. Erreurs systématiques, moyennes des erreurs statistiques, erreurs totales (toutes en % d'abondances relatives) et limites de détection (en % d'abondances absolues).

II-4.5.3. Erreurs totales

Pour chaque mesure j , il faut tenir compte des deux types d'erreurs, systématiques et statistiques, pour chaque élément i . L'erreur totale sera définie par un écart-type $\sigma_{i,j}$, égal à la somme quadratique des écarts-types relatifs aux erreurs systématiques et statistiques :

$$\sigma_{i,j} = \sqrt{\lambda_i^2 + \mu_{i,j}^2} \quad (II.5)$$

Dans le Tableau II-7, pour chaque élément chimique, l'erreur totale indiquée correspond à la somme quadratique de l'erreur systématique et de la moyenne des erreurs statistiques.

Chapitre III

Analyse des résultats de l'APXS, guidée par l'analyse multidimensionnelle

III-1. Le jeu de données APXS

III-1.1. Les types d'échantillons

Au cours de leurs explorations, les rovers MER ont analysé des matériaux martiens de divers types qui ont été répertoriés en 8 catégories différentes (Tableau III-1) : 4 pour les roches, et 4 pour les sols. Les échantillons considérés comme des sols sont des matériaux meubles, non consolidés, qui peuvent être distingués des roches, du substratum rocheux ou des sédiments fortement cohésifs [Squyres et al., 2004a].

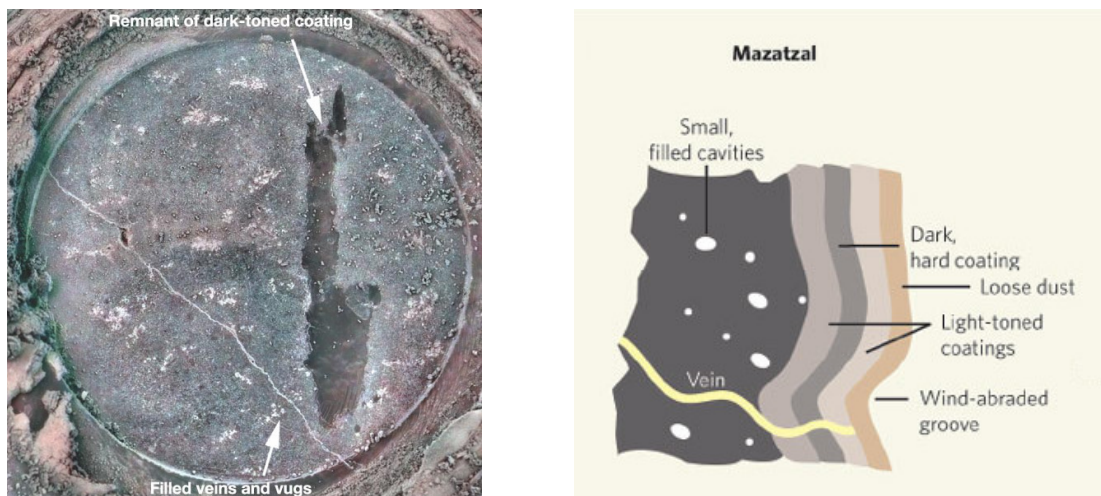


Figure III-1. Photo (en couleurs quasi-réelles reconstituées) de la surface circulaire de la roche Mazatzal exposée par le RAT (à gauche), schéma d'une coupe de cette même roche (à droite).

[Haskin et al., 2005 ; Catling, 2005]

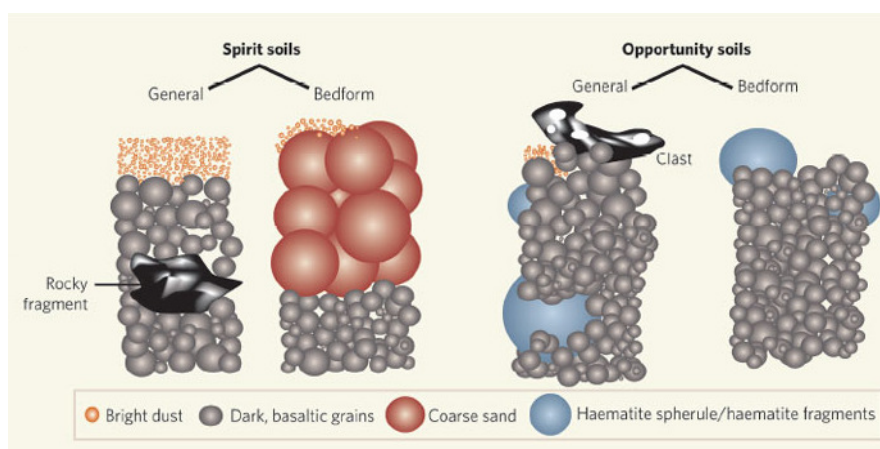
Grâce au RAT (cf §I-2.3), il est non seulement possible de mesurer les surfaces intactes des roches (RU pour *Undisturbed Rocks*), comme c'était le cas pour la mission MPF, mais aussi la surface des roches brossées (RB pour *Brushed Rocks*) ou rabotées (RR pour *RATed Rocks*). Une catégorie supplémentaire, ne comprenant qu'un seul échantillon de Meridiani pour le moment, est celle des copeaux de RAT résultant d'une abrasion de roche (RF pour *RAT fines*).



**Figure III-2. Tranchée creusée par Spirit (mosaïque d'images Pancam du sol 81).
[crédit : NASA]**

Les sols sont classés en quatre catégories : les sols intacts (SU pour *Undisturbed Soils*), les sols dérangés par le simple passage des roues du rover (SD pour *Disturbed Soils*), les sols des tranchées (Figure III-2) d'une dizaine de cm de profondeur creusées à l'aide de mouvements astucieux des roues (ST pour *Soils Trenches*) et enfin les mottes de sols (SC pour *Soil Clods*). Il n'était parfois pas trivial de faire la distinction entre mottes de sols et roches (sédimentaires), puisque la cohésion des grains de l'échantillon n'était pas facile à apprécier. Comme pour le *duricrust*, sorte de croûte de surface, dont la composition a été mesurée par Viking 1 [Clark et al., 1982], cette cohésion est sans doute due à la présence de certains minéraux (par exemple des sulfates) jouant le rôle de ciments.

Dans le cas des roches basaltiques rencontrées à Gusev (cf §III-4), la brosse du RAT peut enlever la couche de poussière meuble (voire également une croûte externe peu indurée si elle est présente) qui recouvre souvent les roches, exposant ainsi un vernis sous-jacent (Figure III-1). Le rabotage effectué par le RAT permet ensuite de mettre à nu l'intérieur de la roche. Notons qu'il peut y avoir plusieurs vernis superposés et que la surface circulaire dégagée par le RAT peut, selon l'épaisseur des couches et l'angle d'attaque du RAT, laisser apparaître des zones correspondant à des couches différentes. Des veines peuvent également apparaître (Figure III-1). Dans le cas des roches de Meridiani, il n'y a pas de vernis d'altération mais simplement une contamination de la surface des affleurements (créés en l'occurrence par des impacts) par la poussière martienne.



**Figure III-3. Composants des sols.
[Catling, 2005]**

Il y a plusieurs composants dans les sols (Figure III-3 et Figure III-4), certains étant communs aux deux sites et d'autres spécifiques à l'un des sites [Yen et al., 2005] :

- la poussière claire (*bright dust*), homogénéisée sur l'ensemble de la surface martienne par l'activité éolienne (taille de grain inférieure à la résolution du MI),
- les sols sombres (*dark soils*) de composition basaltique, dont la taille de grain atteint parfois 100 μm ,
- des morceaux de roches (*rock fragments* ou *clasts*) rencontrés occasionnellement sur les deux sites, souvent d'origine volcanique (présence de vésicules),
- du gros sable (*coarse sand*) de taille millimétrique, observé dans les dunes de Gusev,
- les billes d'hématite et leurs fragments (*haematite spherules/fragments* ou *berries*), observées à Meridiani.

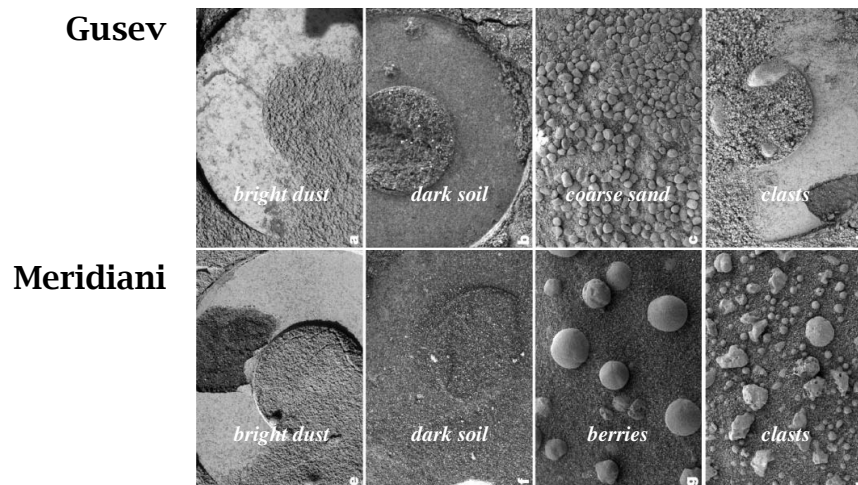


Figure III-4. Images du MI (3 cm dans la plus grande dimension) montrant des échantillons typiques des différents composants des sols.
[Yen et al., 2005]

Notons au passage que les noms des roches et des sols martiens utilisés dans ce document ont été donnés par l'Athena Science Team mais ne sont pas (encore ?) officiellement reconnus par l'IAU (International Astronomical Union).

III-1.2. Les pérégrinations des rovers

Nous allons maintenant présenter un résumé du déroulement des missions des deux rovers MER (à la date où ce rapport est rédigé, ils sont toujours en opération à la surface de Mars).

III-1.2.1. Deux missions largement étendues

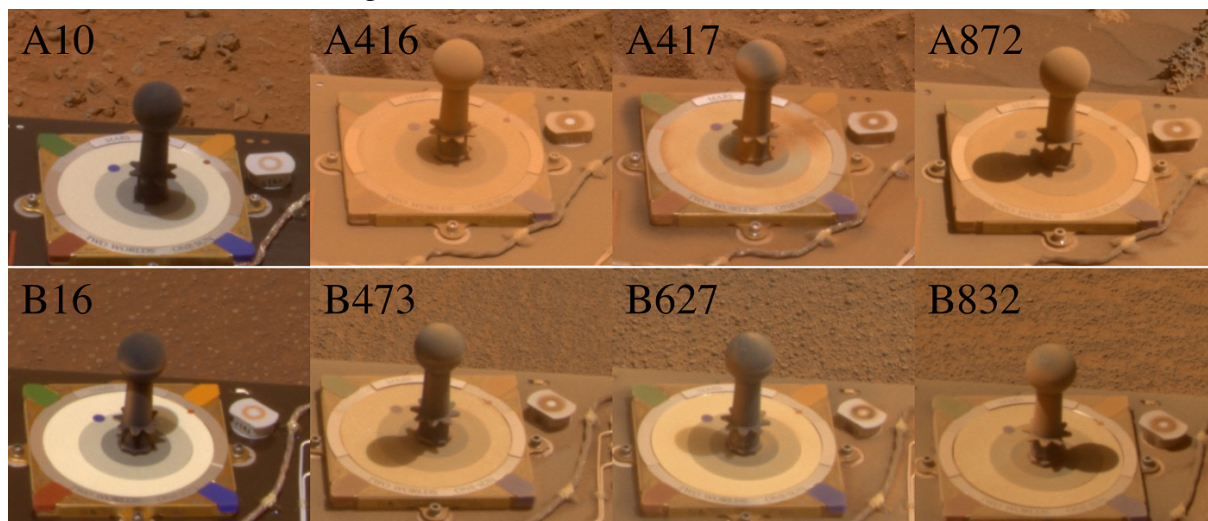


Figure III-5. Prises de vue des cibles de calibration Pancam de Spirit (en haut) et d'Opportunity (en bas) à différents moment de la mission (le numéro de *sol* est indiqué sur chaque image). Le nettoyage de la poussière qui a eu lieu pour Spirit entre les photos des *sols* 416 et 417 est clairement visible.
[Kinch et al., 2006]

La durée de la mission nominale, pour chacun des rovers MER, était de 90 *sols*²³ et ils étaient supposés parcourir au moins 600 m chacun. Comme nous allons le voir, ces objectifs ont été allègrement dépassés par Spirit et Opportunity. L'accumulation de poussière sur les panneaux solaires et l'arrivée de l'hiver martien étaient censés être les principaux facteurs limitant la durée de la mission, puisque les rovers auraient pu ne plus avoir suffisamment d'énergie pour fonctionner. C'était sans compter sur les vents martiens qui sont à plusieurs occasions venus insuffler une nouvelle jeunesse aux rovers, en débarrassant les panneaux solaires d'une bonne partie de la poussière accumulée (Figure III-5). Il a ainsi été possible, en limitant les activités des rovers et en les disposant de manière à ce que leurs panneaux solaires soient orientés autant que possible vers le Soleil (pour recharger plus efficacement les batteries), de les faire survivre au delà de l'hiver martien. Le site de Gusev (14.6°S) étant plus éloigné de l'équateur que celui de Meridiani (1.9°S), les contraintes liées à l'hiver ont été plus sévères pour Spirit que pour Opportunity. Notons également que les activités des rovers sont stoppées lorsque Mars est en conjonction avec le Soleil (depuis la Terre) puisqu'il est impossible de communiquer avec les rovers pendant quelques jours. Les missions des rovers MER ont été prolongées plusieurs fois par la NASA. Elles ont maintenant duré plus de 1450 *sols*. Spirit et Opportunity ont déjà survécu à deux hivers martiens²⁴ malgré quelques petites avaries bien compréhensibles après tant d'efforts, parcourant respectivement plus de 7 et 11 km à la surface de Mars. Pourront-ils battre le record de durée en opération sur le sol martien, toujours détenu par l'atterrisseur Viking 1 avec 2245 *sols* ?...

²³ Un *sol* est un jour solaire martien et dure 24 h 39 min 35.24 s (24 h pour un jour solaire terrestre). Un jour sidéral martien dure quant à lui 24 h 37 min 22.66 s (23 h 56 min 04.09 s pour un jour sidéral terrestre).

²⁴ Une année (sidérale) martienne dure environ 687 jours solaires terrestres ou 669 *sols*.

III-1.2.2. Spirit à Gusev

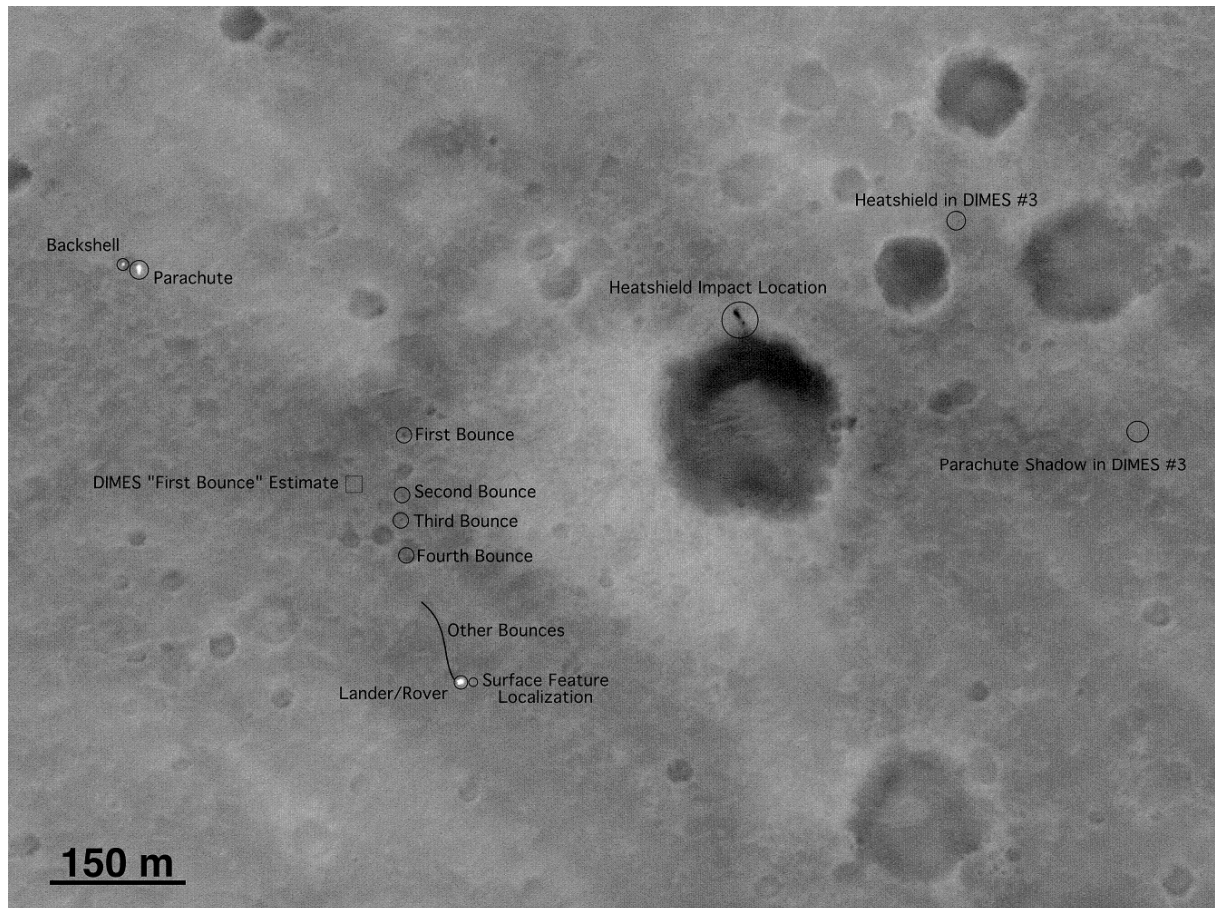


Figure III-6. Image du site d'atterrissage de Spirit, prise par l'instrument MOC (Mars Orbiter Camera) de la mission MGS.

[crédit : NASA]

Spirit s'est posé avec succès dans le cratère Gusev (Figure III-6) le 4 janvier 2004 à 04h35 UTC (Temps Universel Coordonné). Le site du module d'atterrissage (14.6°S, 175.5°E, -1940 m) a été baptisé Columbia Memorial Station en hommage aux astronautes de la navette Columbia²⁵. Les premières images ont montré un paysage similaire à ceux des précédentes missions au sol (Viking 1 & 2, MPF) avec une plaine parsemée de roches d'origine apparemment volcanique (Figure III-7). Quelques reliefs étaient toutefois visibles à l'horizon. Le groupe de collines le plus proche, distant d'environ 3 km, été baptisé Columbia Hills : les 6 collines portent chacune le nom d'un des malheureux astronautes de la navette Columbia (Figure III-7).

²⁵ La navette Columbia s'est désintégrée dans l'atmosphère lors du retour de sa 28^{ème} mission, le 1^{er} février 2003, avec à son bord 6 membres d'équipage. Elle avait été la première navette spatiale américaine à aller dans l'espace lors de son premier vol le 12 avril 1981.

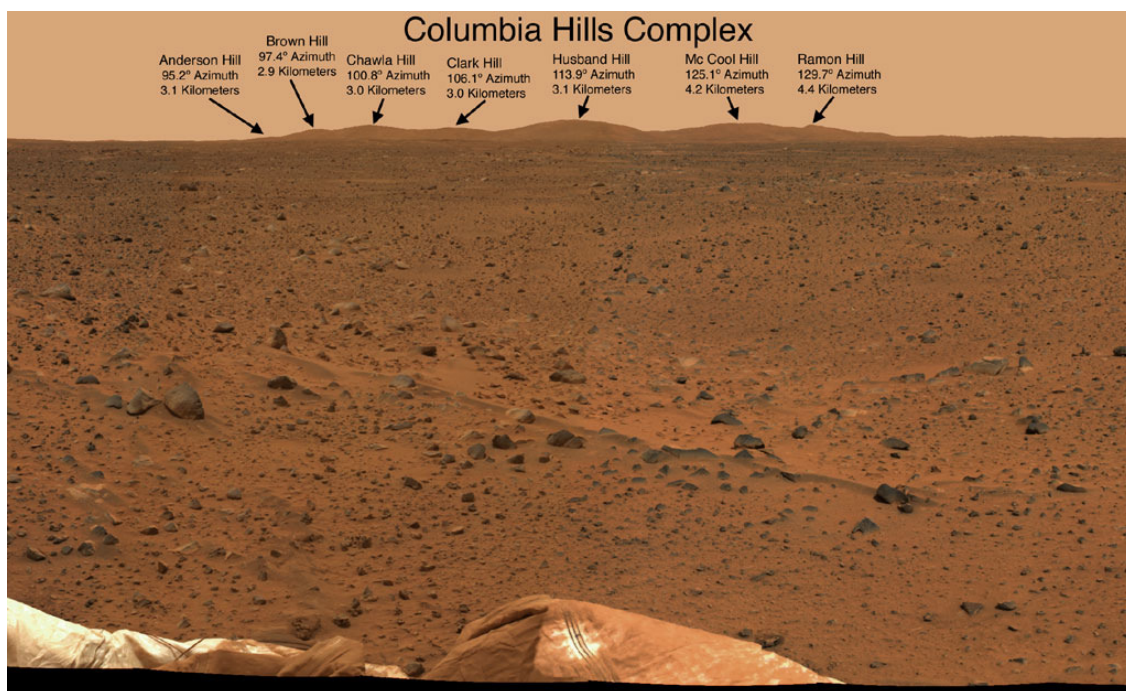


Figure III-7. Vue (Pancam) du site de Gusev depuis Columbia Memorial Station, avec les airbags dégonflés au premier plan et les Columbia Hills visibles à l'horizon.
[crédit : NASA]

Après quelques *sols*, Spirit a pu quitter le module d'atterrissage. Le premier déploiement de l'IDD (cf §I-2.3) a eu lieu au *sol* 13 et l'APXS du rover a pu réaliser sa première analyse de sol martien au *sol* 14. Spirit s'est ensuite rapidement dirigé vers la roche Adirondack, empressé de faire usage de son RAT. Malgré une panne liée à un problème informatique qui a immobilisé le rover du *sol* 18 au *sol* 33, il a pu réaliser un premier rabotage (historique !) d'une roche à la surface de Mars lors du *sol* 34 (Figure III-8).

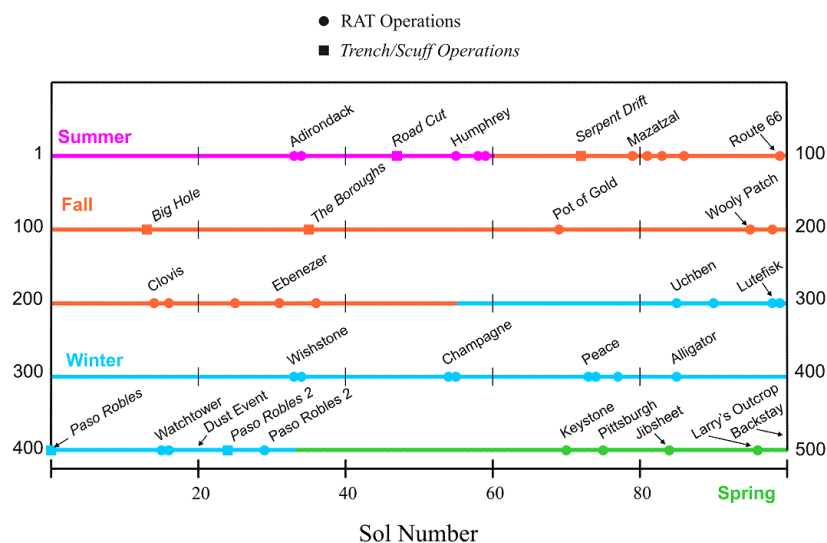


Figure III-8. Calendrier de la mission de Spirit (jusqu'au *sol* 500).
Les saisons indiquées sont celles de l'hémisphère Sud martien.
[Arvidson et al., 2006]



Figure III-9. Panorama (Pancam) du cratère Bonneville, situé à proximité de Columbia Memorial Station, et zoom sur la zone du bouclier thermique de Spirit.
[crédit : NASA]

Il a ensuite été dirigé vers le cratère Bonneville (Figure III-9) situé à environ 350 m de Columbia Memorial Station (Figure III-6) et a réalisé plusieurs analyses (sur des roches et des sols) jusqu'au rebord du cratère, afin d'identifier l'effet éventuel d'une stratigraphie inversée sur les compositions des matériaux de la couronne d'ejecta, mais un tel effet n'a pas été observé. Au passage, il a creusé sa première tranchée dans le sol martien à l'aide de ses roues (Figure III-8). Notons qu'il ne s'agit pas là de la toute première tranchée martienne puisque les atterrisseurs Viking en avaient creusé quelques-unes à l'aide de leur bras robotique [Clark et al., 1982]. Un repérage a été effectué sur une portion du rebord du cratère Bonneville, d'environ 140 m de diamètre, et le bouclier thermique de Spirit, qui était tombé de l'autre côté du cratère, est visible sur les images Pancam (Figure III-9). Mais Bonneville n'a pas présenté de cibles potentielles suffisamment intéressantes pour risquer d'y faire descendre Spirit, et il a été décidé de faire route vers les collines.



Figure III-10. Coucher de Soleil vu depuis les Columbia Hills (image Pancam). Une partie du Soleil est masquée par le rebord du cratère Gusev, distant d'environ 80 km.
[crédit : NASA]

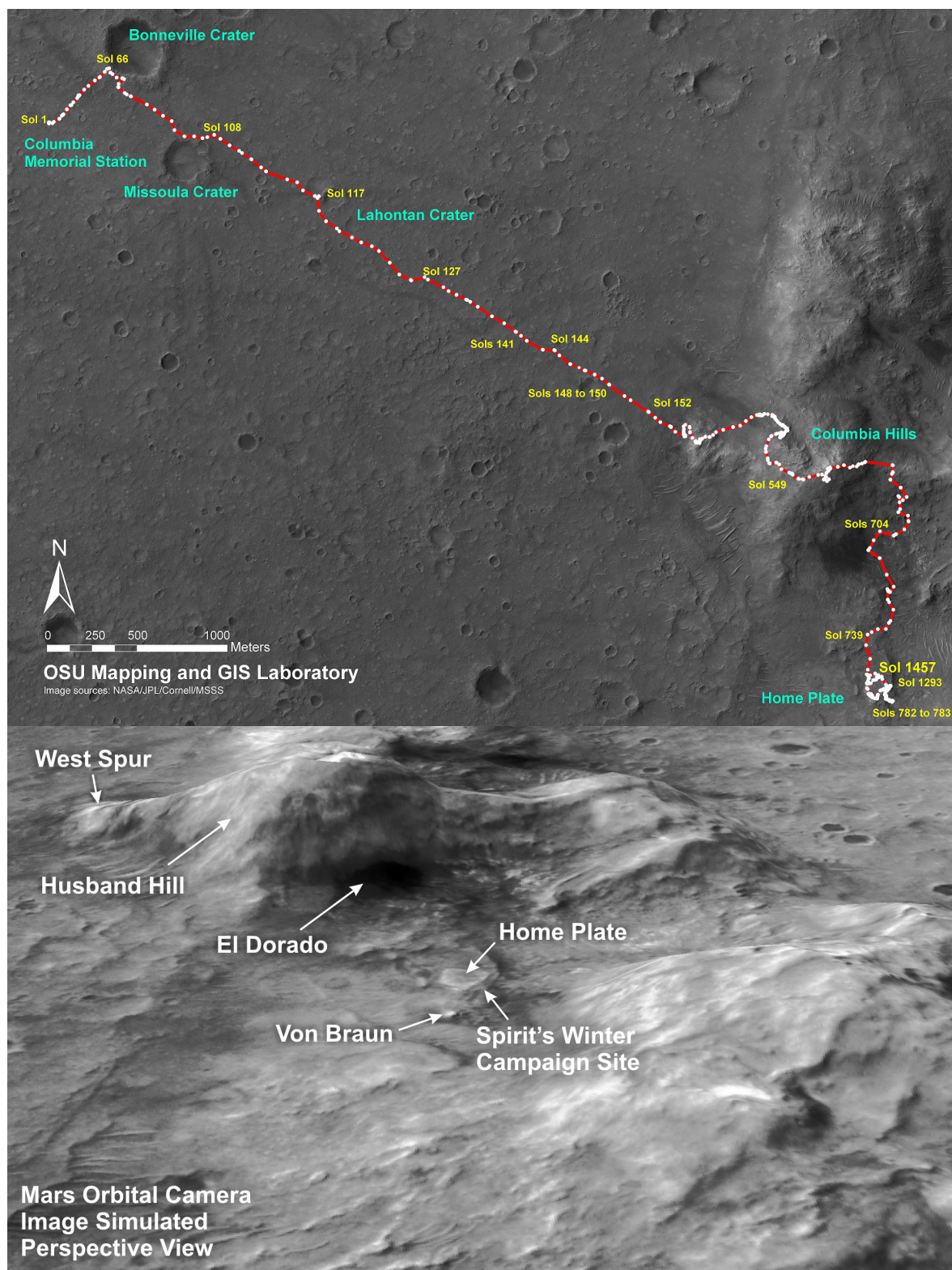


Figure III-11. Parcours de Spirit sur le site de Gusev jusqu'au *sol* 1457 (en haut) et simulation d'une vue en perspective de la zone des Columbia Hills à partir des images MOC (en bas).

[crédit : NASA]

Après avoir traversé une plaine basaltique relativement uniforme, Spirit est arrivé au pied des collines vers le *sol* 159, à un endroit baptisé West Spur. Alors que les roches observées jusqu'ici (dans la plaine) n'avaient présenté qu'une altération très superficielle [McSween et al., 2006], les premiers signes d'une altération plus poussée ont été observés. Spirit a ensuite attaqué l'ascension de Husband Hill et y a passé son premier hiver (Figure III-8). Au cours de cette montée, les instruments ont pu enregistrer une grande variété d'indices d'altération des roches [Squyres et al., 2006a], aussi bien au niveau de leur minéralogie et de leur composition chimique, qu'au niveau de leur morphologie, de leur texture et de leur dureté. De plus, alors que les sols s'étaient montrés relativement homogènes en composition (chimique et minéralogique), des sols riches en sulfates ont été observés dans les collines [Wang et al., 2007], le premier d'entre eux étant Paso Robles, découvert au *sol* 401.

C'est également lors de cette montée des collines que le premier nettoyage significatif des panneaux solaires par les vents martiens a eu lieu, accroissant la quantité d'énergie disponible quotidiennement par Spirit qui avait diminué en raison de la poussière accumulée sur ces panneaux (cf §III-1.2.1). Le sommet de Husband Hill, culminant à 80 m au dessus des plaines environnantes, a été atteint au *sol* 582. Depuis ces collines, le rebord du cratère Gusev, distant d'environ 80 km est visible sur les images Pancam (Figure III-10).

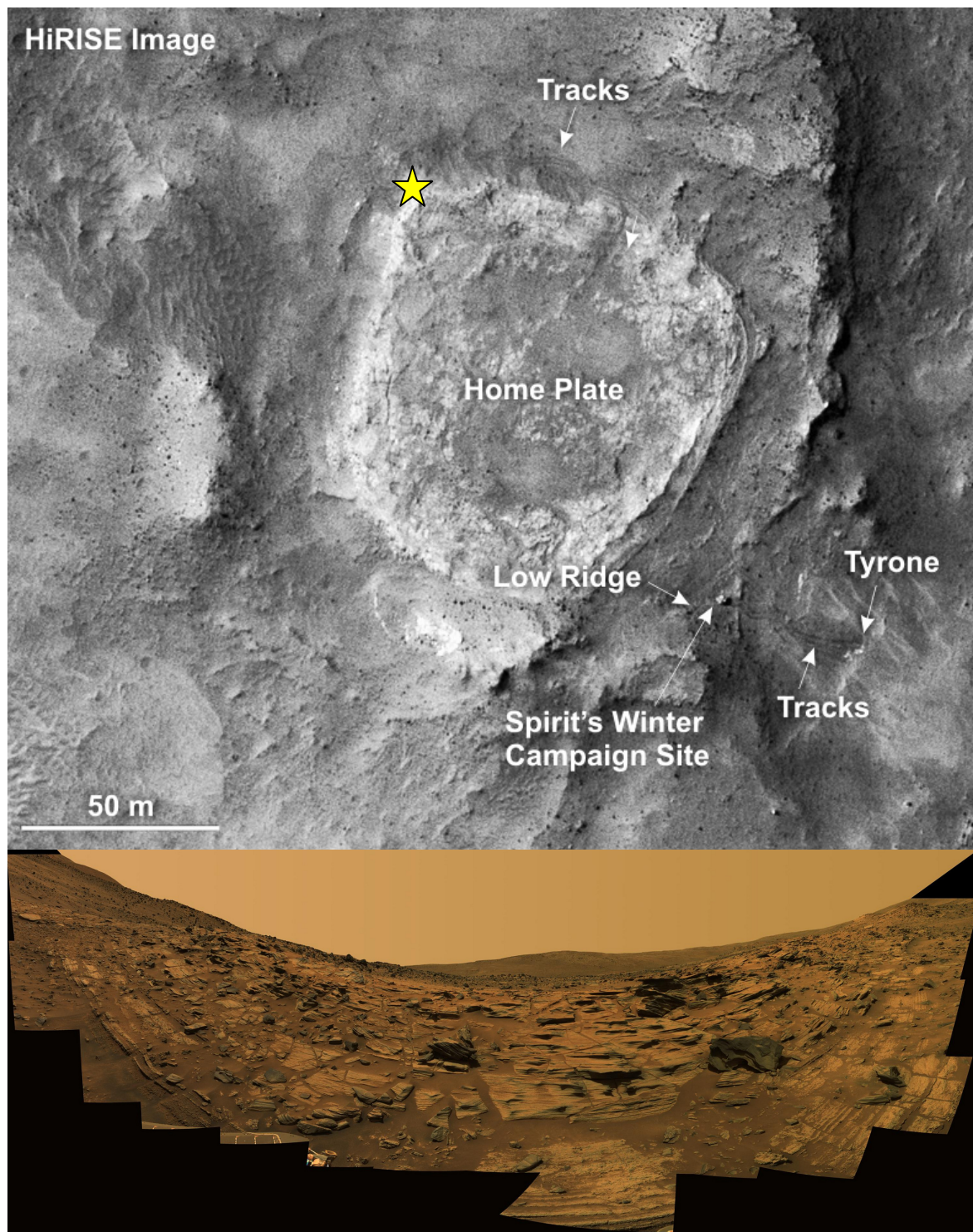


Figure III-12. Vue de Home Plate avec l'instrument HiRISE (High Resolution Imaging Science Experiment) de la sonde MRO (en haut) et panorama Pancam du rebord de plateau de Home Plate (en bas) pris du point indiqué sur la vue HiRISE.
[crédit : NASA]

En redescendant du sommet de Husband Hill, tout en continuant à caractériser la diversité des roches et des sols des collines à l'aide de ses instruments, Spirit s'est ensuite prudemment dirigé vers le Sud, vers Home Plate. Il s'agit d'un plateau subcirculaire d'environ 90 m de large et 3 m de haut, situé dans un bassin intérieur aux Columbia Hills (Figure III-11). Il y est parvenu au *sol* 744 et a depuis fait le tour d'une partie de ce plateau, fait de roches stratifiées (Figure III-12). Le rover a réalisé beaucoup d'analyses sur les roches et sols du plateau et de ses alentours afin d'en percevoir les secrets. Les roches de Home Plate semblent être d'origine phréato-magmatique, formées par des processus éruptifs ayant lieu dans des terrains hydratés, l'eau ayant pu se trouver sous forme liquide ou de glace [Squyres et al., 2007]. Récemment, des matériaux très riches en silice (plus de 90 % de SiO₂ en masse d'oxyde) ont également été découverts dans les environs de Home Plate, en association avec des matériaux d'origine volcanique, ce qui est cohérent avec une formation en contexte hydrothermal [Squyres et al., 2008]. Au *sol* 1450, il était toujours dans les environs de Home Plate, l'endroit s'étant avéré particulièrement intéressant.

III-1.2.3. Opportunity à Meridiani

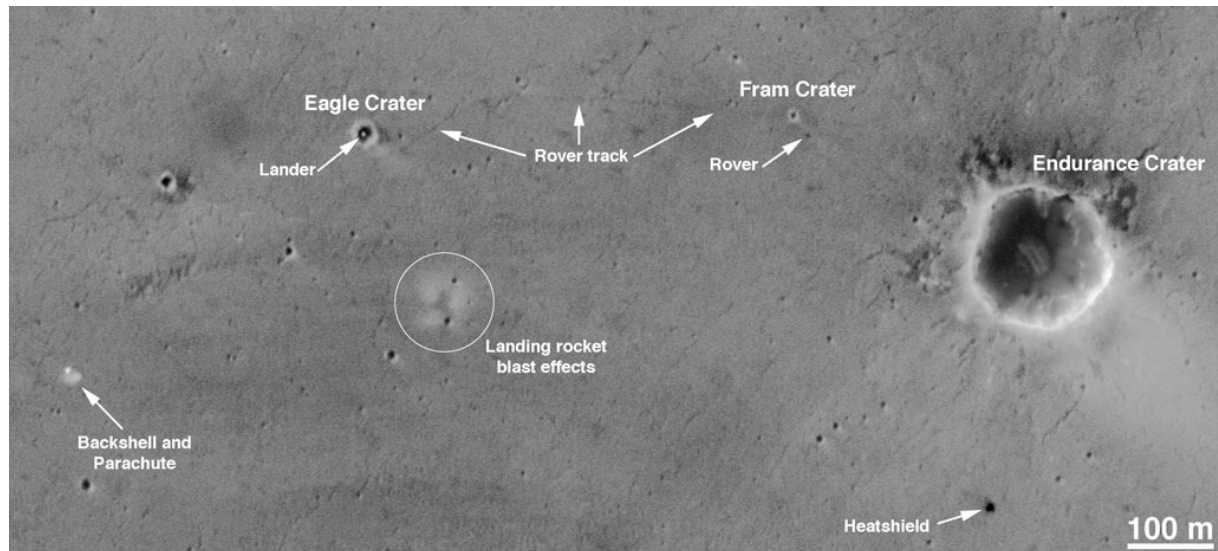


Figure III-13. Image MOC du site d'atterrissage d'Opportunity.
[crédit : NASA]

Opportunity s'est posé avec succès à Meridiani Planum (Figure III-13) le 25 janvier 2004 à 05h05 UTC. Le site du module d'atterrissage (1.9°S, 5.5°W, -1385 m) a été baptisé Challenger Memorial Station en hommage aux astronautes de la navette Challenger²⁶. Les premières images ont montré un paysage radicalement différent de ceux des précédentes missions au sol (Viking 1 & 2, MPF... et Spirit). Lorsqu'Opportunity a commencé à se mettre en service après son atterrissage, c'est un affleurement de roches litées (Figure III-14), qui s'est présenté en face de ses yeux (ou plus exactement de ses Pancam et Navcam). En fait, après plusieurs rebonds, le module d'atterrissage (celui-ci, protégé des airbags, est largué à approximativement 12 m du sol depuis un câble déployé par le

²⁶ La navette Challenger a explosé le 28 janvier 1986 au cours du décollage de sa 10^{ème} mission, après seulement 73 secondes de vol, avec à son bord 7 membres d'équipage.

module de descente) a fini sa course au milieu d'un petit cratère d'environ 20 m de diamètre, perdu au milieu d'une morne plaine. Ce *trou-en-un*, peu facile à réaliser (Figure III-13) mais totalement dû au hasard, est à l'origine du nom donné au cratère : Eagle²⁷. C'est donc l'affleurement correspondant au rebord intérieur de ce cratère que les premières images du rover ont laissé entrevoir (Figure III-14).

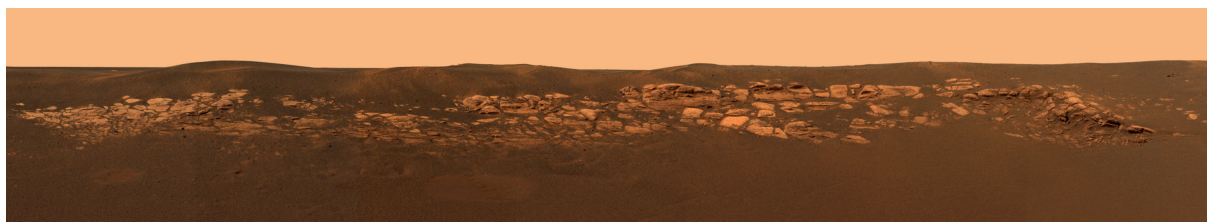


Figure III-14. Affleurement de roches visible depuis Challenger Memorial Station, à l'intérieur du cratère Eagle où a atterri Opportunity (image Pancam). [crédit : NASA]

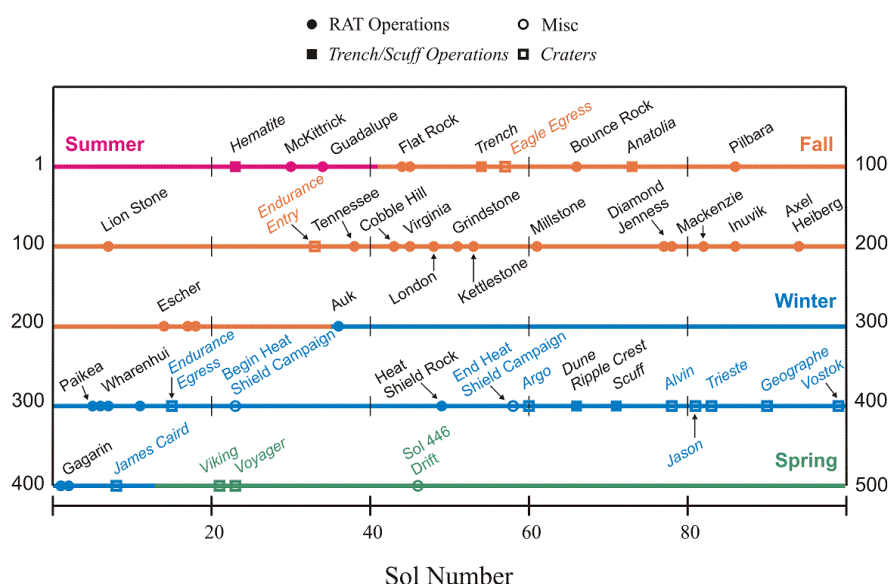


Figure III-15. Calendrier de la mission d'Opportunity (jusqu'au sol 500). Les saisons indiquées sont celles de l'hémisphère Sud martien. [Squyres et al., 2006b]

Après quelques *sols* (un peu moins que pour Spirit grâce à l'expérience acquise avec le premier rover MER), Opportunity a pu quitter le module d'atterrissage. Dès le sol 10, une découverte originale a déjà commencé à intriguer les scientifiques : les (désormais célèbres) « berries », de petites billes de quelques mm de diamètre. Ces sphérules sont omniprésentes à Meridiani, aussi bien dans les sols que dans les roches (Figure III-16). Elles sont malheureusement d'un diamètre inférieur au champ de vue des instruments de mesure in-situ (quelques cm pour MIMOS et APXS) et il a fallu faire preuve d'ingéniosité pour avoir une idée de leur composition. Ces instruments ont mesuré d'une part un affleurement exempt de berries et d'autre part un affleurement présentant un creux où un

²⁷ Au golf, un *eagle* est un trou joué en deux coups sous le par.

certain nombre de berries s'étaient accumulées (Figure III-16). La comparaison des mesures effectuées sur ces deux échantillons a permis de déterminer qu'elles sont constituées à plus de 50 % d'hématite. Cela a permis d'expliquer l'origine de la signature d'hématite identifiée par l'instrument TES de l'orbiteur MGS, qui avait été un des facteurs décisionnels dans le choix du site de Meridiani (cf §I-2.2.3). Notons toutefois que si les berries, présentes à la fois dans les sols et les roches, sont les principales responsables de cette signature, la matrice des roches contient également un peu d'hématite [Squyres et al., 2004b]. Le premier usage du RAT a eu lieu lors du *sol* 30 (Figure III-15). Les premières analyses APXS ont révélé que ces roches stratifiées étaient riches en soufre (cf Chapitre IV).

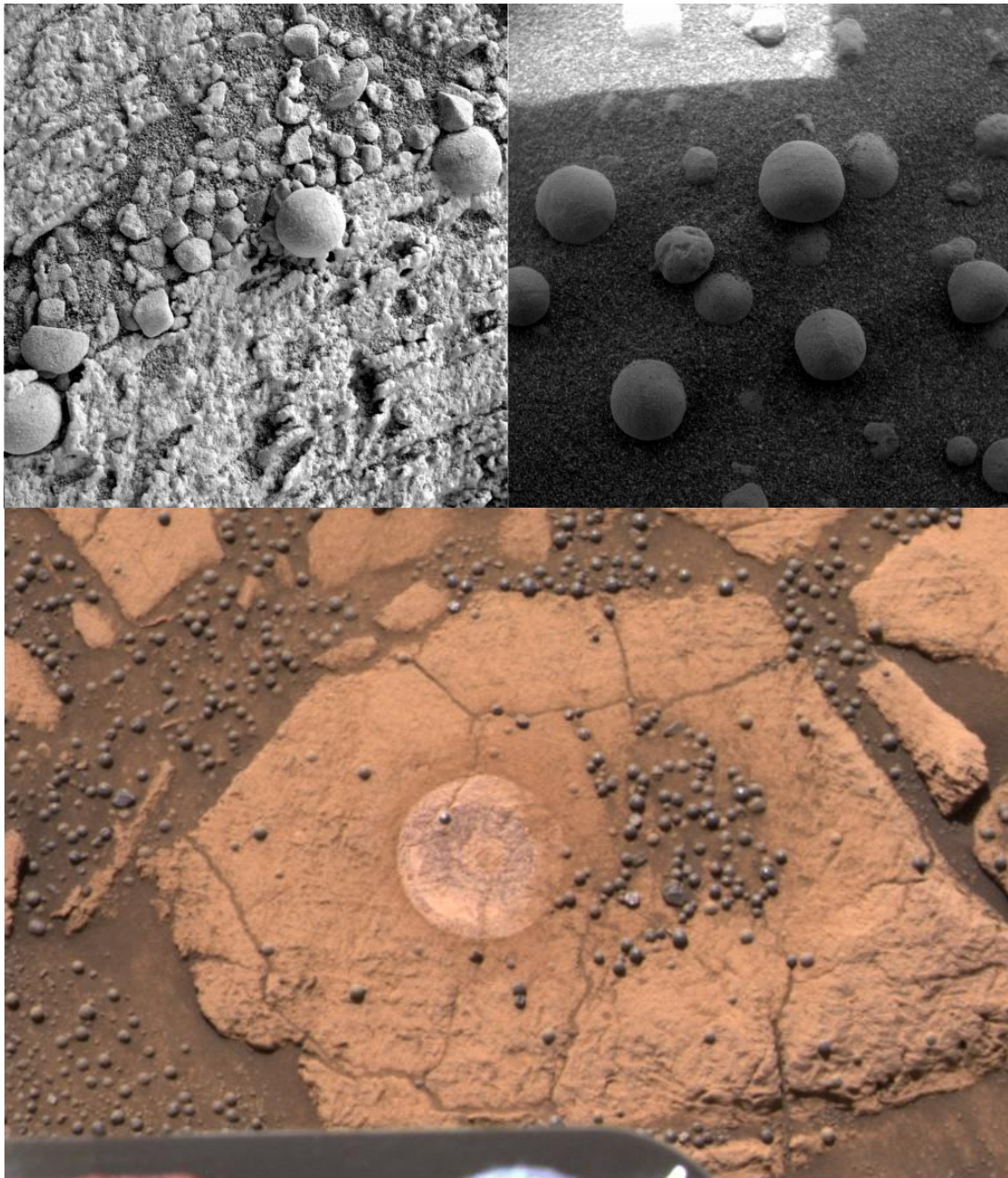


Figure III-16. Images MI des berries dans les roches (en haut à gauche) et dans les sols (en haut à droite). Image Pancam (en bas) de la roche qui a permis d'évaluer la composition des berries : sont visibles une portion de surface brossée quasiment exempte de berries et un léger creux où des berries se sont accumulées.
[crédit : NASA]

Opportunity a quitté le cratère Eagle au *sol* 60, avec pour objectif de rejoindre le cratère Endurance, situé à 700 m de Eagle (Figure III-13) et bien plus grand que ce dernier (environ 130 m de diamètre), promettant par conséquent de présenter des affleurements plus épais. Au passage, lors du *sol* 65, le rover a analysé Bounce Rock (Figure III-17), une roche située à proximité de Eagle et ainsi baptisée car suspectée d'avoir été la malheureuse victime d'un des rebonds des airbags. Cette roche est semble-t-il un ejecta provenant d'un

impact distant de plusieurs km, et n'a pas de rapport avec le contexte local des roches litées de Meridiani [Squyres et al., 2004b]. Sa composition s'est avérée similaire à celle d'une météorite SNC (cf §I-1.3.2).



Figure III-17. Bounce Rock après rabotage (à gauche) et la météorite SNC (EETA79001), dont les compositions sont proches.
[crédit : NASA]

Opportunity est arrivé au bord du cratère Endurance vers le *sol* 95. Contrairement au cas du cratère Bonneville à Gusev (cf §III-1.2.2), les parois d'Endurance ont présenté des affleurements de roches suffisamment intéressants pour qu'il soit décidé d'y faire descendre Opportunity, avec le risque éventuel de ne pas pouvoir en ressortir. Après un prudent repérage pour déterminer le point d'entrée le plus sûr, le rover a commencé à descendre. Avec l'ensemble de sa charge utile scientifique, il a pu analyser les strates affleurant sur les parois du cratère, à différentes profondeurs. Les données acquises ayant été extrêmement satisfaisantes, une sortie de cratère a été tentée et couronnée de succès. Opportunity est resté dans Endurance du *sol* 135 au *sol* 315 (Figure III-18).

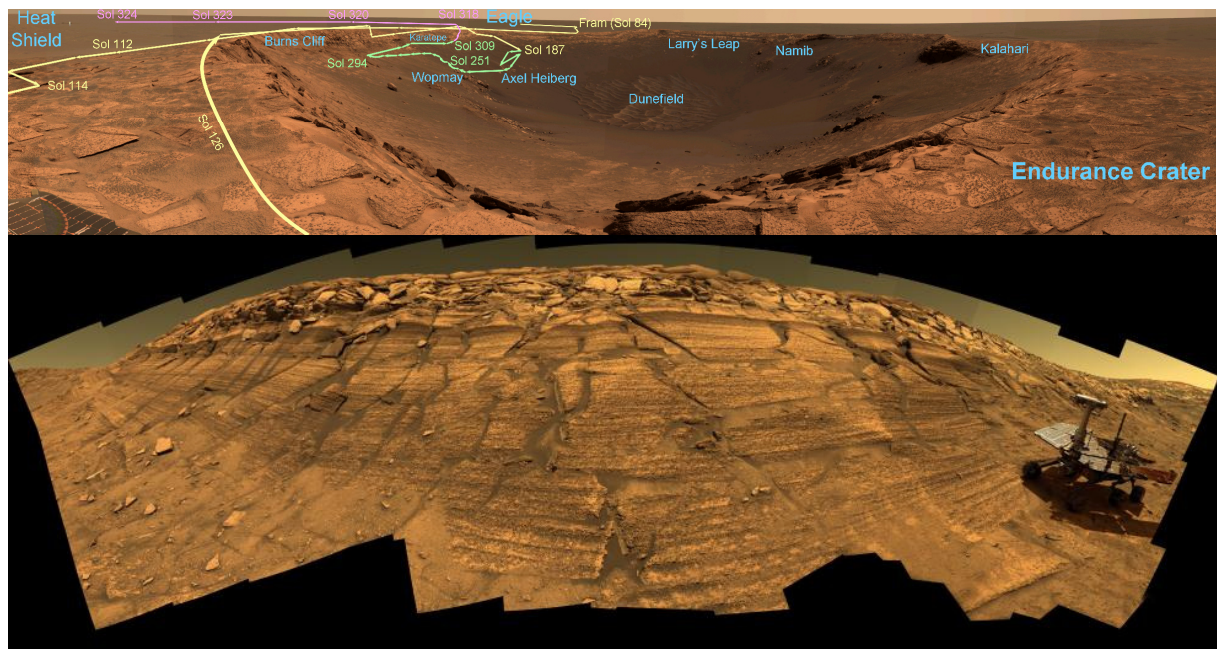


Figure III-18. Parcours d'Opportunity dans le cratère Endurance (en haut), panorama Pancam de l'affleurement Burns Cliff dans Endurance avec le rover MER en surimpression (en bas).
[crédit : NASA]

Après avoir exploré Eagle (20 m), le rover MER avait eu envie de découvrir Endurance (130 m). Après Endurance, la suite logique était donc de partir à l'assaut du cratère Victoria (700 m de diamètre), situé à quelques km au Sud. C'est donc tout naturellement qu'il a pris cette direction, d'autant plus que cela lui a permis de jeter au passage un coup d'œil à son bouclier thermique, qui avait échoué à 300 m au Sud d'Endurance (Figure III-13). C'est à proximité de ce bouclier thermique qu'Opportunity, vers le sol 345, a découvert une météorite Fe-Ni [Schröder et al., 2008], la première météorite extra-martienne (Figure III-19) jamais découverte, logiquement baptisée Heat Shield Rock (HSR).

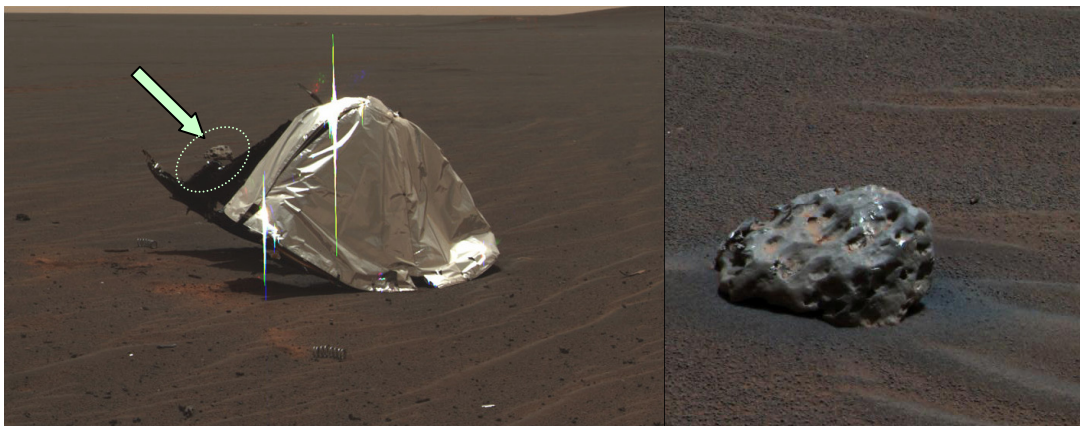


Figure III-19. Images Pancam du bouclier thermique et de Heat Shield Rock (d'une taille voisine de celle d'un ballon de basket-ball).
[crédit : NASA]

Peut-être trop pressé d'atteindre le cratère Victoria, améliorant à plusieurs reprises son propre de record de distance parcourue en un *sol* (jusqu'à 220 m lors du *sol* 410), Opportunity s'est malencontreusement ensablé dans une dune (baptisée Purgatory Dune !) lors du *sol* 446. Après une quarantaine de *sols* et des simulations de sortie de dune réalisées sur Terre dans du pseudo-sable martien, il a finalement pu s'en extirper et poursuivre sa route vers Victoria. Du *sol* 550 au *sol* 750, le rover a étudié Erebus, un cratère très érodé (Figure III-20).

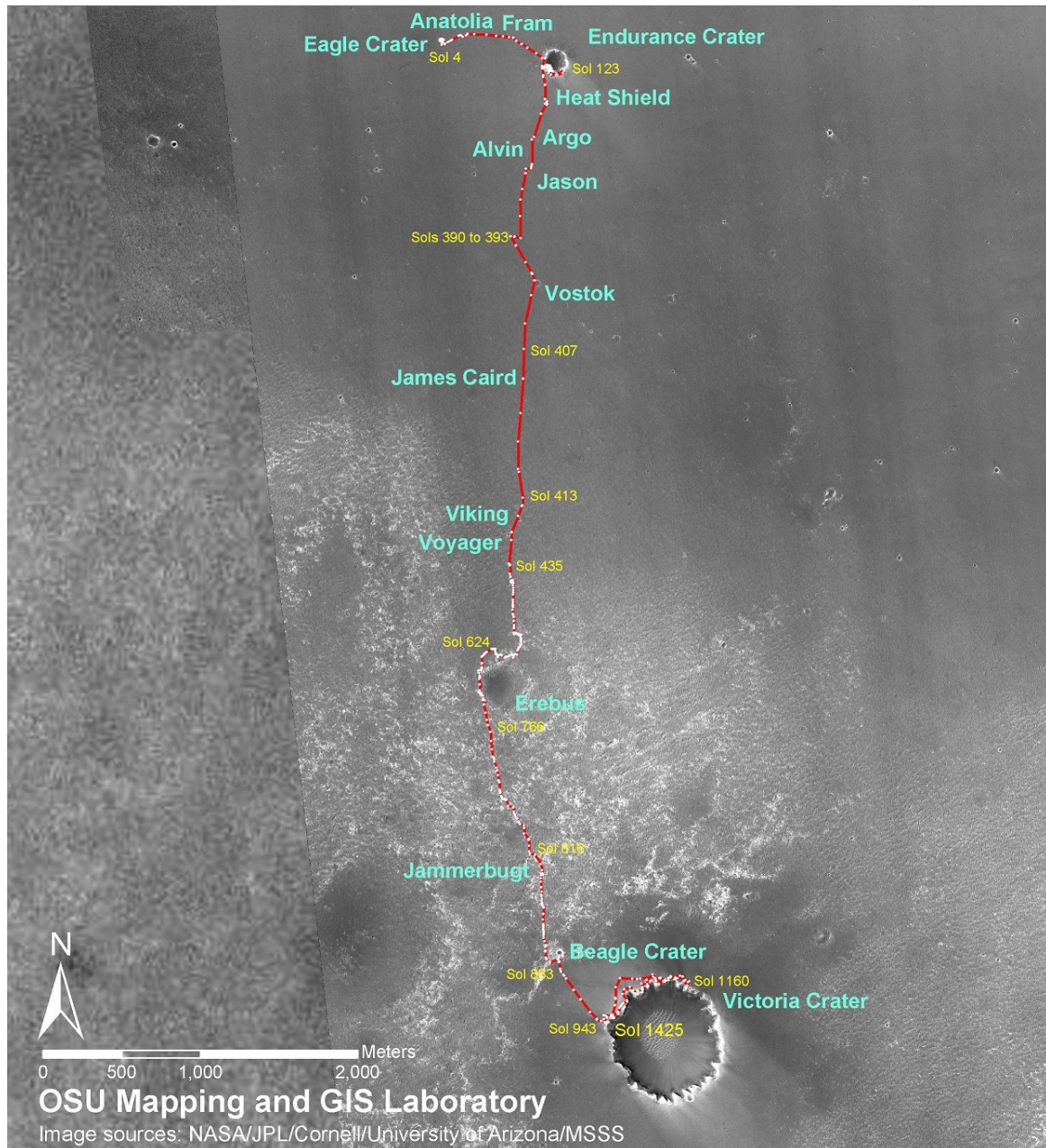


Figure III-20. Parcours d'Opportunity sur le site de Meridiani jusqu'au *sol* 1425.
[crédit : NASA]

Le rover est enfin parvenu aux abords de Victoria vers le *sol* 951. Ce cratère a tenu ses promesses puisqu'il présente de nombreux affleurement de roches et donne accès à des

couches plus profondes que celles accessible dans Endurance (Figure III-21). Une fois le repérage effectué, il a été décidé, comme pour Endurance, de laisser Opportunity descendre dans Victoria, avec le risque qu'il y finisse ses *sols*. Mais peut-être ce robuste rover va-t-il nous surprendre une fois de plus ? Au *sol* 1450, il avait déjà entamé sa descente et réalisé ses premières analyses.

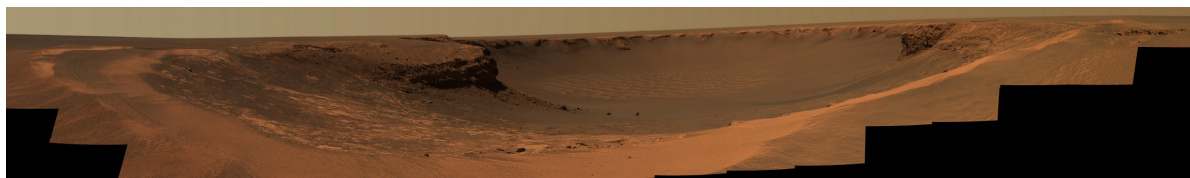


Figure III-21. Panorama Pancam du cratère Victoria dans lequel Opportunity est descendu.
[crédit : NASA]

III-1.3. Nombre de mesures par site et par type

Les travaux présentés dans la suite de ce document ont été réalisés sur les données issues des 1260 premiers *sols* des missions de Spirit et Opportunity. Le Tableau III-1 présente le nombre de mesures APXS par site et par type d'échantillon pour cette période. Ni les intégrations réalisées sur les poussières capturées par les aimants, ni celles réalisées en pointant l'instrument vers l'atmosphère (pour la calibration de l'instrument et pour la mesure de l'argon atmosphérique) n'ont été comptabilisées.

	Gusev	Meridiani	Ensemble des deux sites
Roches intactes (RU)	50	40	90
Roches brossées (RB)	44	15	59
Roches rabotées (RR)	15	31	46
Eclats de RAT (RF)	1	0	1
Sols intacts (SU)	30	25	55
Sols dérangés (SD)	26	6	32
Tranchées (ST)	6	6	12
Mottes (SC)	3	0	3
Tous types d'échantillons	175	123	298

Tableau III-1. Nombre de mesures APXS, par site et par type d'échantillon
(jusqu'au *sol* 1260 pour les deux rovers).

III-2. Approches conventionnelles

Les données fournies par l'APXS sont extrêmement riches, puisqu'elles contiennent les abondances des principaux éléments chimiques du tableau de Mendeleïev²⁸ compris entre le Na et le Br (cf §II-4.4). En outre, grâce à leur surprenante longévité, les rovers avaient

²⁸ Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) : chimiste russe.

déjà analysé près de 300 échantillons (Tableau III-1) sur l'ensemble des sites de Gusev et de Meridiani, après plus de 1260 *sols* (la durée de la mission nominale était de 90 *sols*).

Ces données peuvent servir entre autres à déterminer la minéralogie des échantillons mesurés, à l'aide des informations fournies par les autres instruments (cf §I-2.3). La norme minéralogique CIPW, nommée d'après les pétrologues Cross, Iddings, Pirsson et Washington, qui l'ont conçue au début du XX^{ème} siècle et dont l'usage est restreint à la plupart des roches ignées, a ainsi été appliquée pour les roches à forte composante volcanique de Gusev (cf §III-4.2), en utilisant également les données du spectromètre Mößbauer et celles de Mini-TES [McSween et al., 2008].

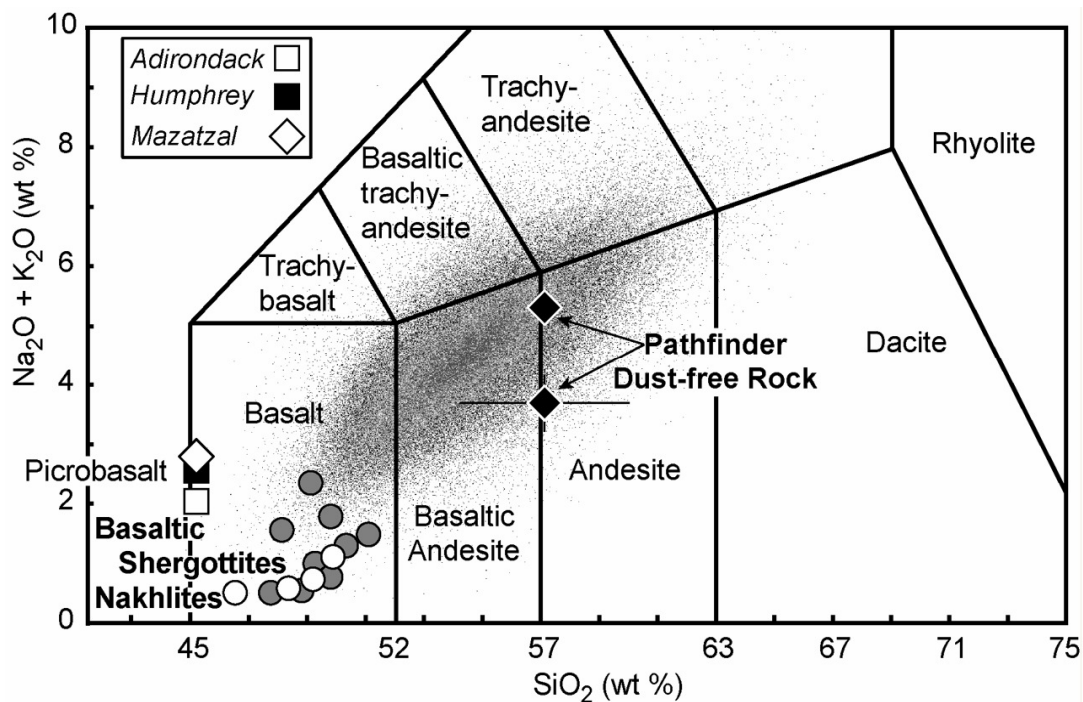


Figure III-22. Diagramme de classification des roches volcaniques. Les symboles correspondent aux compositions de météorites SNC et de roches martiennes mesurées in-situ (deux évaluations de la composition SFR du site de MPF étant indiquées), alors que le nuage de points correspond aux compositions dérivées des données orbitales de l'instrument TES. [McSween et al., 2006]

Pour classer les roches ou mettre en valeur certaines de leurs caractéristiques, une méthode fréquemment employée consiste à utiliser leurs compositions chimiques pour les placer dans certains diagrammes. Parmi les classiques, on trouve le diagramme de classification des roches volcaniques terrestres [Le Bas et al., 1986]. Pour les roches d'Ares Vallis, le site de la mission MPF, une composition SFR (cf §I-1.3.3.2) débarrassée de l'effet de la poussière avait été calculée. Elle avait été qualifiée d'andésitique à l'aide de ce diagramme (Figure III-22), même s'il s'est avéré qu'il s'agissait plutôt de la composition d'un vernis d'altération [McSween et al., 2003]. Ce genre de graphique doit d'ailleurs être manipulé avec précaution, puisque la composition du manteau martien diffère vraisemblablement de celle du manteau terrestre.

Un exemple particulièrement représentatif est le cas du diagramme « Mg/Si vs Al/Si », qui était censé permettre de distinguer les compositions (magmatiques) des roches martiennes de celles des roches terrestres, leurs compositions se plaçant sur deux droites distinctes [Wänke et al., 1986]. Le fait que les points correspondant à une planète donnée appartiennent à une même droite sur ce diagramme avait été attribué à des processus de fusion partielle, alors que le positionnement de la droite sur le graphique serait lié à la composition du manteau supérieur primitif de la planète considérée, cette composition étant elle-même liée aux processus de condensation gaz-solide mis en jeu lors de la formation du système solaire [Drake et Righter, 2002]. Si les premières météorites SNC, peu nombreuses, semblaient plus ou moins obéir à cette règle (définissant une ligne différente de celle attribuée à la Terre), les SNC analysées par la suite se sont écartées de la ligne martienne, rapidement suivies par les compositions des roches mesurées par les rovers martiens (Figure III-23). De plus, même en ce qui concerne les roches terrestres, on peut constater que leurs compositions s'écartent de manière significative de la droite correspondant à la Terre (Figure III-23). Ce diagramme a pourtant été utilisé récemment [McSween et al., 2004] mais certains auteurs semblent désormais inciter à ne plus s'en servir [Filiberto et al., 2005]. Ces derniers ne contestent pas le lien entre ces droites et les processus de fusion partielle, mais ils montrent que l'appartenance des points aux droites n'est pas robuste aux processus de cristallisation fractionnée. Les compositions des cumulats et des liquides résiduels propres à une planète donnée (Terre ou Mars) ont en effet tendance à s'éloigner de la droite relative à cette planète, et éventuellement à semer la confusion en recoupant la droite relative à l'autre planète.

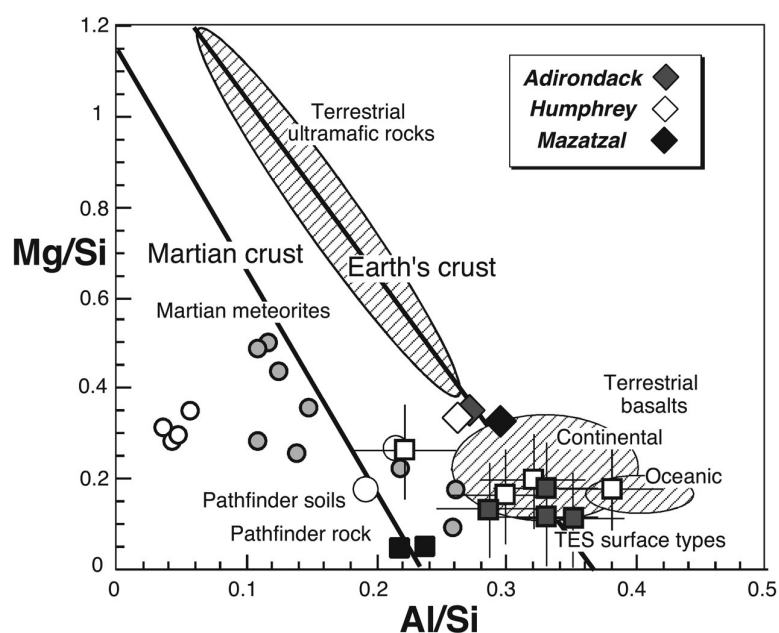


Figure III-23. Diagramme « Mg/Si vs. Al/Si » (ratios des abondances exprimées en masse d'éléments). Les symboles ronds correspondent aux météorites SNC, les diamants aux roches MER, les carrés noirs à la composition SFR du site de MPF, les carrés blancs et gris aux compositions dérivées des données orbitales de l'instrument TES.
[McSween et al., 2004]

Nous avons choisi d'adopter une approche différente en réalisant une analyse multidimensionnelle des compositions mesurées. Cette technique semble être un outil

adéquat et original pour étudier la variété d'échantillons mesurés par les APXS de Spirit et d'Opportunity. Elle ne prétend pas remplacer l'approche conventionnelle des données, mais apporter des informations complémentaires, au regard d'une méthode objective et non supervisée.

III-3. L'analyse multidimensionnelle

III-3.1. Le principe de l'Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP (Analyse en Composantes Principales) est une méthode classique d'analyse de données multidimensionnelles [Murtagh et Heck, 1987]. Même s'il s'agit d'un outil utilisé relativement fréquemment pour étudier des données planétaires multidimensionnelles, comme par exemple des données spectrales lunaires obtenues depuis l'orbite [Pinet et al., 2000; Chevrel et al., 2002], l'ACP est relativement peu utilisée sur des jeux de données de composition chimique d'échantillons solides, même sur Terre. Cette méthode a néanmoins été utilisée récemment pour identifier des signatures géo-biologiques dans des échantillons terrestres [Storrie-Lombardi et Fisk, 2004; Storrie-Lombardi et Hoover, 2004] et pour étudier la variabilité chimique des données du début de la mission MER [Kolb et al., 2006]. Notons qu'une autre méthode d'analyse multidimensionnelle, l'analyse factorielle des correspondances, a été également employée, avec les données de l'APXS et du MIMOS des deux rovers [Arvidson et al., 2006a, 2006b], ainsi qu'avec les données Pancam des deux sites [Seelos et al., 2004].

Il s'agit d'une technique mathématique permettant de réduire la dimensionnalité d'un système complexe de variables inter-corrélées, en passant à un plus petit nombre de composantes non corrélées, néanmoins représentatives de la majorité de la variance des données. Le passage des variables initiales, potentiellement corrélées (il s'agira dans notre cas des abondances élémentaires), aux nouvelles variables décorréelées, les *Composantes Principales*, se fait par l'intermédiaire d'une transformation linéaire. La transformation linéaire utilisée, de matrice P , est celle qui permet de diagonaliser la matrice de covariance (Figure III-24), de telle sorte que les valeurs propres λ_i soient ordonnées par valeur décroissante. Ainsi, la 1^{ère} composante principale absorbe le plus de variance possible, la 2^{ème} composante absorbe le plus de variance possible parmi la variance restante, etc. On peut ensuite effectuer un changement de base pour exprimer les données dans la nouvelle base (Figure III-24). L'utilisateur peut alors choisir le nombre de composantes qu'il souhaite considérer, en se basant par exemple sur le pourcentage de variance absorbée par celles-ci de manière à ce qu'elles soient suffisamment représentatives de la variance totale des échantillons (d'où le terme de composantes *principales*). Par abus de langage, tous les vecteurs de la nouvelle base seront toutefois désignés par le terme de "composantes principales".

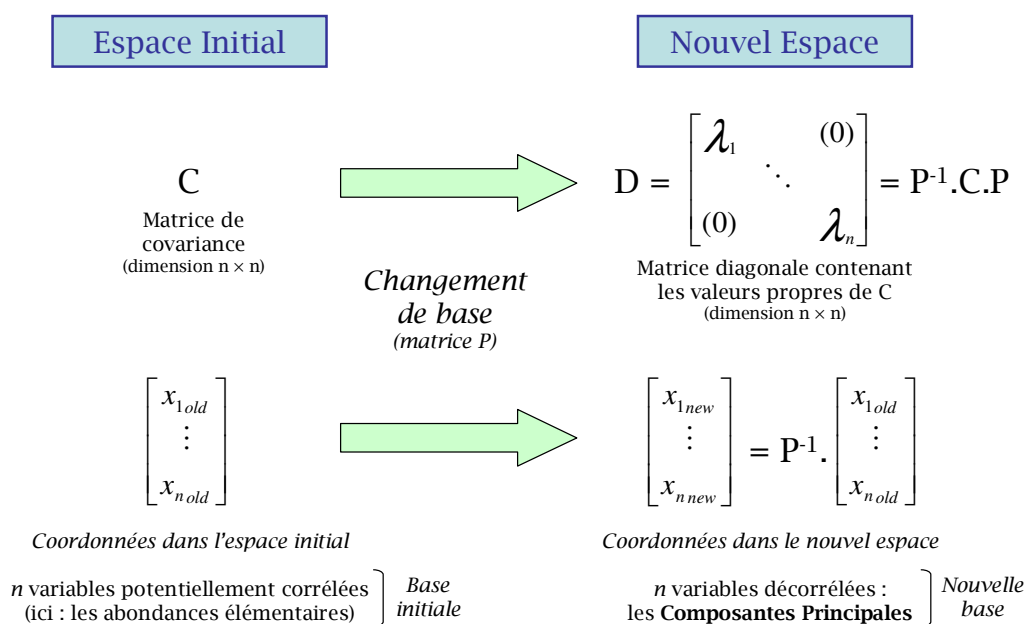


Figure III-24. Changement de base effectué dans l'ACP, P étant la matrice de passage directe (de la base initiale vers celle des Composantes Principales), dont les colonnes sont les vecteurs principaux exprimés dans la base initiale.

Les coordonnées $x_{i\ new}$ des données dans le nouvel espace des composantes principales sont donc linéairement dépendantes des coordonnées $x_{i\ old}$ des données dans l'espace initial des abondances élémentaires :

$$x_{i\ new} = \sum_{k=1}^n a_{i,k} \cdot x_{k\ old} \quad (III.1)$$

où les $a_{i,k}$ sont les coefficients de la matrice de passage inverse P^{-1} (de l'espace des composantes principales vers la base initiale).

Notons qu'il est possible de réaliser une ACP sur les abondances brutes ou sur les abondances centrées-réduites. Le premier cas de figure accorde plus d'importance aux variations absolues d'abondance (et donc généralement aux éléments les plus abondants), alors que le second accorde plus d'importance aux variations relatives d'abondance. Les deux types d'analyses ont été utilisés dans notre étude.

III-3.2. Tests sur la dispersion des données à analyser

Avant de réaliser une analyse multidimensionnelle des données APXS des rover MER, nous nous sommes assurés que les dispersions des abondances mesurées pour les différents éléments chimiques étaient significatives par rapport aux erreurs de mesure. Pour chaque élément, nous avons vérifié que le coefficient de variation (i.e. le rapport entre l'écart-type et la valeur moyenne) des abondances mesurées était plus grand que l'erreur relative de mesure sur ce même élément. Ce test a été réalisé pour les différents sous-ensembles d'échantillons sur lesquels une analyse multidimensionnelle a été effectuée. Il est à noter que HSR (cf §III-1.2.3) a été systématiquement exclu du jeu de

données en raison de sa composition extrêmement différente des autres échantillons. Ce choix est justifié par la provenance extra-martienne de cette météorite Fe-Ni [Schröder et al., 2008]. Rappelons aussi que les deux types d'erreurs, systématiques et statistiques (cf §II-4.5), ont été pris en compte pour évaluer les erreurs relatives totales. Les résultats de ce test sont donnés dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008 ; Table 2] (cf Annexe 2). Ces tests ont toujours été positifs (i.e. le coefficient de variation étant supérieur à l'erreur relative totale) à l'exception de 4 éléments chimiques pour le jeu d'échantillons composé des échantillons rabotés de Meridiani, très homogènes en composition chimique (cf §III-4.3). Ces 4 éléments n'ont donc pas été pris en compte dans l'analyse de ce jeu précis de données qui été par conséquent réalisée sur les abondances des 12 éléments restants.

III-3.3. La propagation des erreurs

Pour chaque mesure j , les deux types d'erreurs (systématiques et statistiques) doivent être pris en compte, pour chaque élément i . Il a été vu auparavant comment l'écart-type $\sigma_{i,j}$ définissant l'erreur relative totale était calculé (cf §II-4.5). En supposant que ces erreurs relatives, pour les différents éléments chimiques, sont indépendantes les unes des autres, la loi de propagation des erreurs peut être appliqué pour obtenir les erreurs dans le nouvel espace des composantes principales, pour chaque mesure j :

$$\sigma_{i,j_{new}}^2 = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_{i_{new}}}{\partial x_{k_{old}}} \right)^2 \cdot \sigma_{k,j_{old}}^2 \quad (III.2)$$

où $\sigma_{i,j_{old}}$ est l'erreur totale relative pour le $i^{ème}$ élément chimique,

$\sigma_{i,j_{new}}$ est l'erreur propagée sur le $i^{ème}$ axe principal,

$\frac{\partial x_{i_{new}}}{\partial x_{k_{old}}}$ désigne la dérivée partielle des coordonnées sur le $i^{ème}$ axe principal par rapport à la

$k^{ème}$ variable initiale (i.e. les abondances élémentaire pour le $k^{ème}$ élément chimique), évaluée au point de mesure considéré.

Dans notre cas, qui est linéaire (cf §III-3.1), ces dérivées prennent les valeurs constantes $a_{i,k}$ des coefficients de la matrice inverse de passage P^{-1} et sont par conséquent indépendantes des abondances du point de mesure considéré. L'erreur propagée est donc :

$$\sigma_{i,j_{new}} = \sqrt{\sum_{k=1}^n a_{i,k}^2 \cdot \sigma_{k,j_{old}}^2} \quad (III.3)$$

III-3.4. Le clustering hiérarchique

Une possible étape ultérieure à l'ACP est d'effectuer un clustering hiérarchique [Kaufman et Rousseuw, 1990] afin de réaliser une classification des échantillons dans des clusters, selon des critères mathématiques. Une telle classification, dans le cas du jeu de données de l'APXS, peut apporter des informations sur les éventuelles relations pétrogénétiques entre les échantillons mesurés. Pour cela il est nécessaire de définir deux types de distances : une distance *point-à-point* et une distance *cluster-à-cluster*.

Ici, la distance *point-à-point* choisie, entre deux mesures X et Y , sera la distance euclidienne dans l'espace des composantes principales (en tenant compte des n composantes principales) :

$$d(X, Y) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (y_{k_{new}} - x_{k_{new}})^2} \quad (III.4)$$

La distance *cluster-à-cluster* choisie, entre deux clusters A et B , sera quant à elle la distance moyenne entre les points de chaque cluster (*average linkage clustering*) :

$$d(A, B) = \frac{1}{\text{card}(A) \cdot \text{card}(B)} \sum_{(X, Y) \in A \times B} d(X, Y) \quad (III.5)$$

Les résultats d'un clustering hiérarchique se présentent habituellement sous la forme d'un dendrogramme, avec la distance *cluster-to-cluster* sur l'axe horizontal (Figure III-25).

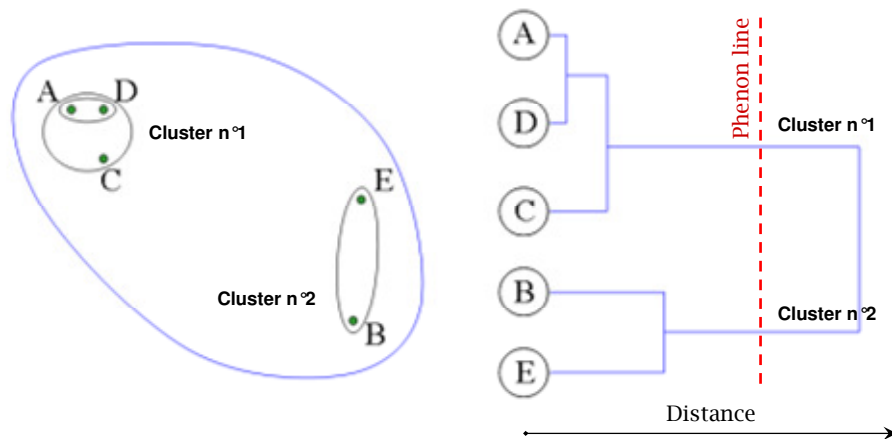


Figure III-25. Exemple de dendrogramme obtenu dans le cas simple de points dans un plan (avec la distance euclidienne).

Dans une telle représentation, la ligne verticale qui va permettre de définir les différents clusters est appelée *phenon line* (Figure III-25). Cette ligne doit être placée à une distance suffisamment grande pour éviter de définir des clusters d'après des différences de composition qui pourraient être dues aux erreurs de mesure. Afin de ne pas tomber dans ce piège, la norme maximum de l'erreur propagée, pour toutes les mesures parmi le jeu d'échantillons considéré, sera prise comme la valeur seuil en deçà de laquelle la *phenon line* ne doit pas être placée. Dans les paragraphes suivants, à chaque fois qu'un dendrogramme sera présenté, la *phenon line* et la ligne correspondant à cette norme maximum d'erreur propagée maximum seront toutes les deux systématiquement représentées.

III-4. Résultats obtenus grâce à l'ACP et interprétation

Les résultats obtenus grâce à l'ACP, utilisée sur différents jeu de données, sont traités en détail dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; partie 3 : *Results of the multidimensional analysis*). Nous ne présenterons ici qu'une synthèse des principaux résultats, ainsi qu'un résumé des conclusions de l'étude structurale des

Columbia Hills [McCoy et al., 2008], à laquelle nous avons également contribué (par l'intermédiaire de la classification obtenue grâce à l'ACP).

Rappelons que l'ACP, en tant que méthode statistique, est indépendante de toute considération relative à la minéralogie ou au contexte géologique des échantillons. Mais les résultats qu'elle permet d'obtenir sont précisément analysés à la lumière de ce type de considération, et comparés aux groupes d'échantillons définis d'après des critères géologiques ou pétrologiques. En outre, cette méthode permet de mettre en évidence certaines tendances géochimiques qui sont difficilement visibles à l'aide de représentations plus simples. Ceci permet d'obtenir des informations intéressantes au sujet de l'origine et l'histoire des échantillons analysés et, par extension, de l'histoire de la surface martienne en général.

III-4.1. Aperçu de la diversité géochimique rencontrée sur l'ensemble des deux sites

Il s'agit ici d'une analyse réalisée sur l'ensemble du jeu de données récoltées par Spirit et Opportunity (à l'exception de HSR ; cf §III-1.2.3) en considérant les abondances centrées réduites des 16 éléments usuellement détectés (cf §II-4.4). Réaliser une ACP sur les données obtenues sur l'ensemble des deux sites permet entre autres d'évaluer le degré de similarité des roches et des sols analysés à Gusev et à Meridiani (et des éventuels processus d'altération qui ont affecté les matériaux originels).

Un des résultats de cette analyse est la mise en évidence d'une diversité géochimique moindre parmi les sols que parmi les roches. Le rôle homogénéisateur de la couche de poussière sur les compositions des échantillons de roches apparaît également grâce à l'ACP. Ces observations sont en accord avec le fait que les principaux constituants des sols sont similaires sur les différents sites d'atterrissage des sondes martiennes : la poussière claire et les sables basaltiques sombres (cf §III-1.1). Notons toutefois que certains sols de Gusev, rencontrés dans les Columbia Hills, font exception à cette règle en raison de leur forte concentration en S et/ou en Si. La circulation et l'évaporation de fluides hydrothermaux ont été invoquées pour expliquer leur composition [Wang et al., 2008].

L'intérêt du RAT (cf §I-2.3) est mis en valeur par cette analyse, qui confirme son efficacité à rendre accessible l'intérieur des roches aux autres instruments, afin qu'ils puissent mesurer une surface non affectée par les couches de poussière ou les vernis d'altération.

Sur cette ACP, ainsi que le clustering hiérarchique effectué sur l'ensemble des échantillons rabotés des deux sites [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Figures 1 & 2), la variabilité chimique des roches et des sols de Meridiani (à l'exception de quelques échantillons qui ne sont pas liés au contexte local, comme Bounce Rock ; cf §III-1.2.3) est masquée par celle des échantillons de Gusev. Les échantillons mesurés à Meridiani sont en effet beaucoup plus homogènes que ceux mesurés à Gusev, mais ils ne sont pas exempts de toute variabilité géochimique, comme cela sera mis en évidence par une analyse séparée des données de Meridiani (cf §III-4.3).

III-4.2. Site de Gusev

Le RAT de Spirit a pu fonctionner jusqu'au *sol* 416, sol au cours duquel il a effectué son 15^{ème} et dernier rabotage (la roche Watchtower). Mais beaucoup de roches (intactes ou simplement brossées) ont été analysées après cette date et témoignent également de la grande diversité compositionnelle observée dans les Columbia Hills. Afin de réaliser une classification des roches de Gusev qui ne soit pas restreinte aux seuls échantillons rabotés, les sous-jeux de données relatifs aux différents types de roche (cf §III-1.1) ont été analysés séparément. Une ACP suivie d'un clustering hiérarchique a ainsi été réalisée pour les sous-jeux d'échantillons suivants :

- roches rabotées (*RR analysis* dans [Tréguier et al., 2008]),
- roches brossées (*RB analysis* dans [Tréguier et al., 2008]),
- roches intactes (*RU analysis* dans [Tréguier et al., 2008]).

Les résultats de ces différentes analyses ont ensuite été comparés afin d'en faire une synthèse et de déterminer des classes de roches, dites CD-classes (pour *Clustering-derived classes*) [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Table 4).

Cette approche non supervisée complète et supporte les études déjà publiées où des groupes de roches avaient été identifiés [Squyres et al., 2006a ; Arvidson et al., 2006a ; Ming et al., 2006], grâce à diverses données issues des différents instruments de la charge utile scientifique. Dans l'ensemble, les résultats de notre analyse sont cohérents avec les études précédentes, et ils permettent d'étendre la classification aux données récentes (jusqu'au *sol* 1260).

La classe des roches des plaines de Gusev (Adirondack CD-class) apparaît sans ambiguïté. Ces basaltes riches en olivine n'ont subi qu'une altération superficielle, et sont relativement proches de certaines Sherghottites (une classe de météorites SNC). La grande diversité de classes de roches observée dans les collines semble surtout s'expliquer par l'action de processus d'altération aqueuse [Squyres et al., 2006a], mais certaines compositions sont vraisemblablement liées à une minéralogie primaire différente. Les roches des CD-classes Wishstone, Backstay et Irvine pourraient ainsi s'être formées à partir de la cristallisation fractionnée d'un magma de composition similaire à celle des basaltes des plaines environnantes (Adirondack CD-class) [McSween et al., 2006b].

L'histoire des Columbia Hills est complexe. Les résultats de notre classification ont appuyé l'étude structurale de ces collines [McCoy et al., 2008]. L'analyse des indications de pendage, déduites à partir des images Pancam et Navcam, permet d'identifier différentes couches stratigraphiques. Il apparaît que certaines de ces couches semblent recouvrir une structure sous-jacente (Figure III-26). Cette structure sous-jacente pourrait correspondre au soulèvement central du cratère Gusev ou à la superposition des rebords de différents cratères (plus petits que Gusev lui-même). Il n'est pas évident de savoir si chacun des différents matériaux observés dans les Columbia Hills s'est formé avant ou après cet épisode d'impact. Néanmoins, étant donné que certains d'entre eux, peu consolidés (par exemple les sols sulfatés de Paso Robles, cf §III-1.2.2), n'auraient pas pu subsister à la suite d'un impact, cela suggère qu'ils se sont formés plus tard. Le dernier épisode majeur serait ensuite le remplissage des plaines environnantes par des basaltes de type Adirondack. Cette chronologie ne souffre d'aucune ambiguïté d'après les observations du contact entre l'unité des plaines basaltiques et celle des Columbia Hills (au pied de

celles-ci, vers West Spur) réalisées par Spirit [Arvidson et al., 2006a ; Golombek et al., 2006 ; Crumpler et al., 2005], malgré l'apparente plus faible occurrence de cratères dans les collines que dans les plaines. Ce paradoxe apparent (les collines étant plus anciennes) serait dû à une érosion plus efficace des cratères dans les collines, sans doute en raison des pentes et de la nature des terrains des Columbia Hills [Haldemann et al., 2006]. Enfin, jusqu'à aujourd'hui, le paysage de Gusev n'aurait été remodelé que par une érosion limitée [McSween et al., 2006a], des impacts mineurs [Golombek et al., 2006] et l'activité éolienne [Greeley et al., 2006].

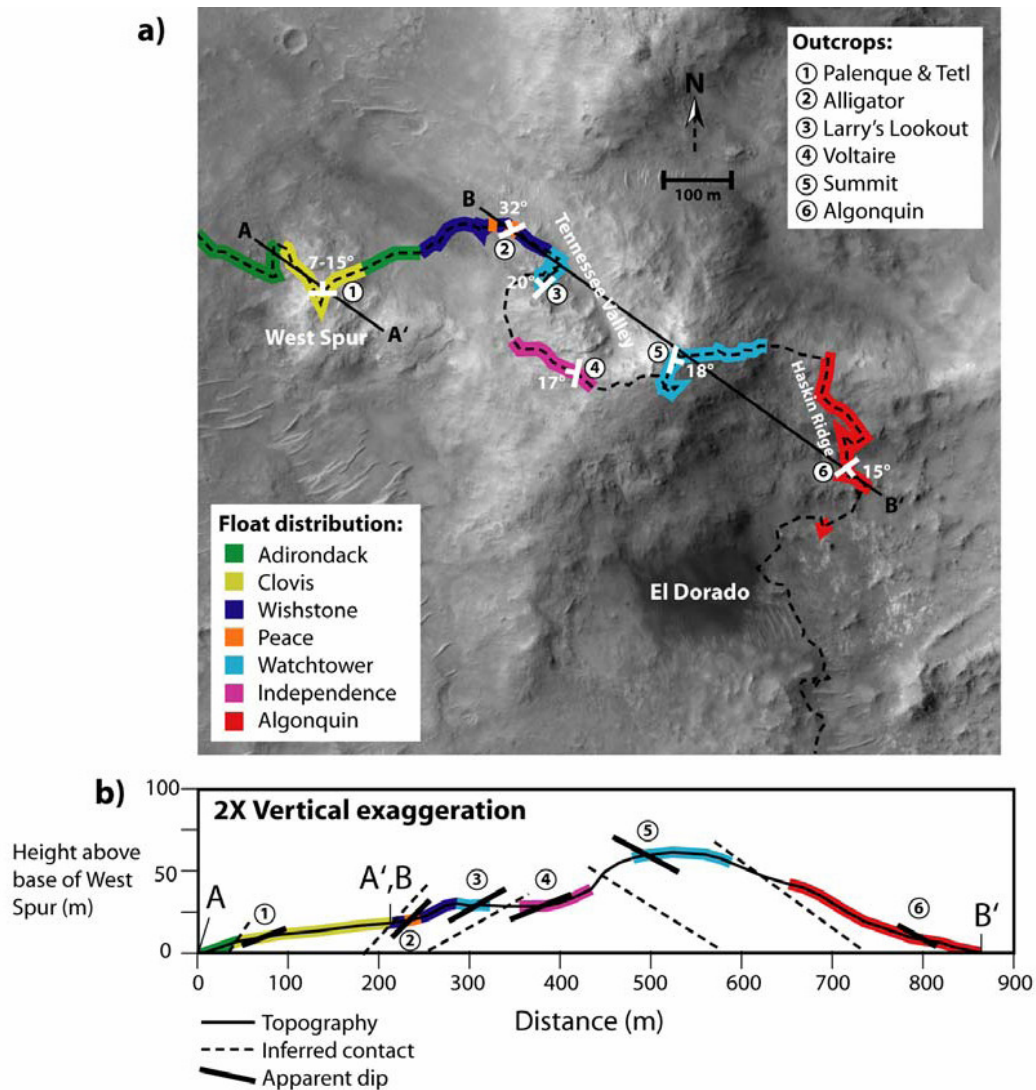


Figure III-26. Image MOC des Columbia Hills (a) avec le parcours de Spirit et les lieux où les indications de pendage ont été déterminées. Coupe géologique (b) avec exagération de l'échelle verticale.
[McCoy et al ; 2008]

Cette histoire complexe pourrait donc expliquer la grande diversité de composition observée dans les Columbia Hills, et les nombreuses classes qui y ont été identifiées [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Table 4), par rapport aux plaines.

III-4.3. Site de Meridiani

Dans un premier temps, une ACP, suivie d'un clustering hiérarchique, a été réalisée sur l'ensemble des roches rabotées de Meridiani, en considérant les abondances centrées-réduites des 12 éléments ayant passé le test d'application de l'ACP sur ce jeu d'échantillons (cf §III-3.2). Les clusters identifiés sont extrêmement cohérents avec la localisation des échantillons [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Figure 6). Cette cohérence est valable aussi bien en ce qui concerne la localisation géographique que la localisation en profondeur (dans les différentes strates analysées par Opportunity dans les cratères Eagle et Endurance). Cette classification est tout particulièrement cohérente avec l'identification du contact entre deux des trois unités stratigraphiques des affleurements visibles dans le cratère Endurance : le contact Whatanga entre les *Middle* et *Upper Burns units* (Figure III-27). Malgré la variabilité géochimique relativement faible observée dans les roches de Meridiani (du moins par rapport à celles de Gusev) cette analyse montre que la chimie (et sans doute le contexte géologique) a varié sensiblement au cours de la traversée des plaines de Meridiani par Opportunity.

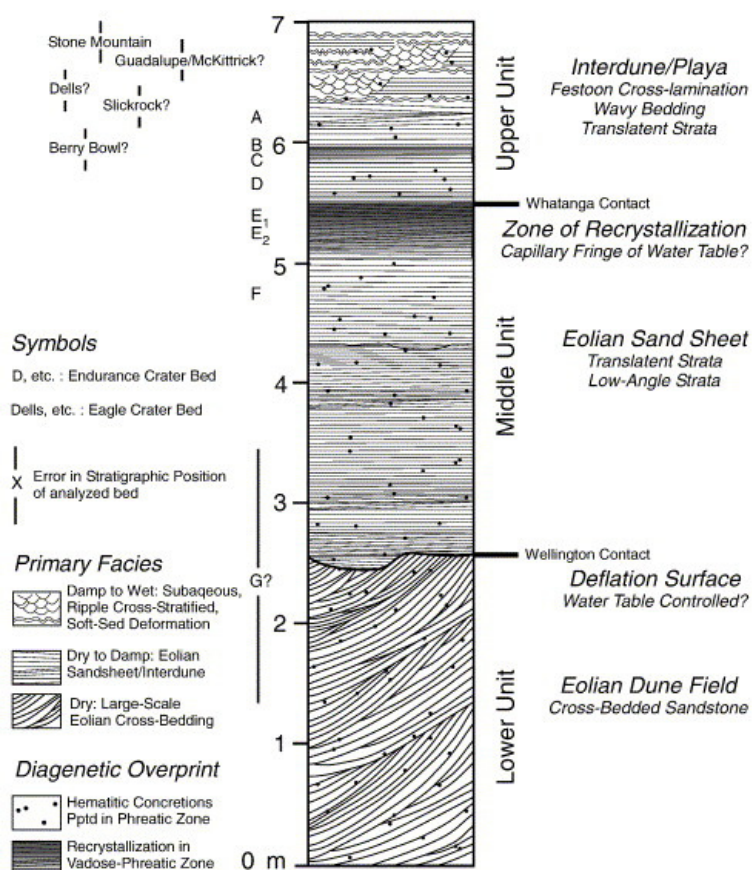


Figure III-27. Stratigraphie de la formation de roches Burns Cliff où 3 unités ont été identifiées (sur des critères sédimentologiques et diagénétiques), délimitées par 2 contacts : Wellington (entre la *Lower unit* et la *Middle unit*) et Whatanga (entre la *Middle unit* et la *Upper unit*). Le contact Wellington serait lié à l'érosion éolienne (surface de déflation) alors que le contact Whatanga serait directement lié à la diagenèse des roches et pourrait correspondre à l'ancien niveau d'une nappe phréatique.

[Grotzinger et al., 2005]

Dans un second temps, une autre ACP a été réalisée sur l'ensemble des échantillons de Meridiani (HSR étant toujours exclu du jeu de données), en considérant les abondances absolues des 16 éléments chimiques usuellement détectés par l'APXS. Cette analyse met en évidence que la variabilité géochimique des échantillons de Meridiani est dominée par deux éléments majeurs [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Figure 7) : le fer dont l'abondance varie essentiellement dans les sols, et le soufre, dont l'abondance varie essentiellement dans les roches (les échantillons rabotés présentant les concentrations en soufre les plus élevées de Meridiani). D'après l'ACP, les variations des abondances de ces deux éléments ne semblent pas associées clairement avec celles d'autres éléments majeurs. En ce qui concerne le fer, son abondance varie très peu pour les échantillons rabotés de Meridiani, dans lesquels les sphérules d'hématite semblent être uniformément réparties. Des enrichissements en fer apparaissent par contre dans certains échantillons de sols (ainsi que pour l'échantillon de roche Berry Bowl, non raboté et où les berries s'étaient accumulées). Le fait que ces variations en fer ne soient associées à celles d'aucun autre élément majeur suggère un enrichissement en fer seul, ou en fer associé avec un élément non détecté (comme l'oxygène). Les variations en fer ne sont donc pas liées à celles de l'abondance d'un quelconque minéral mafique, mais très probablement à la proportion de sphérules d'hématite accumulées dans les différents échantillons de sols.

L'enrichissement en soufre observé pour les roches rabotées suggère quant à lui un ajout externe de soufre par rapport à une composition basaltique initiale semblable à celle de la roche Adirondack rencontrée à Gusev [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; Figure 7). La modélisation de mécanismes capables de reproduire une telle tendance compositionnelle a également été détaillée dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008] et va être abordée dans le Chapitre IV.

Chapitre IV

Modélisation de l'interaction « basalte martien – brouillard acide »

La modélisation de l'interaction « basalte martien – brouillard acide » est décrite en détail dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2; partie 4 : *Geochemical modeling of rock-gas interaction in presence of water* , & partie 5 : *Discussion*). Dans les paragraphes suivants, nous ne nous attacherons donc qu'à rappeler le contexte dans lequel ce modèle a été proposé, les principales conclusions qui découlent des résultats, ainsi que les améliorations possibles du modèle.

IV-1. Le contexte

Nous avons vu que l'analyse multidimensionnelle, en plus d'être un outil efficace de classification, pouvait être utilisée pour mettre en évidence des tendances géochimiques (cf Chapitre III). En ce qui concerne Meridiani, notre analyse suggère en particulier que les compositions relativement uniformes (cf §III-4.3) des roches litées rencontrées par Opportunity s'expliquent par un ajout externe de soufre, par rapport à une composition typique de basalte martien (Figure IV-1). Il existe une légère variabilité dans ces compositions [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2 ; Figure 8) qui peut en partie s'expliquer par une migration locale de sulfates de magnésium, entre les différentes strates analysées dans le cratère Endurance [Clark et al., 2005 ; McCollom et Hynek, 2007].

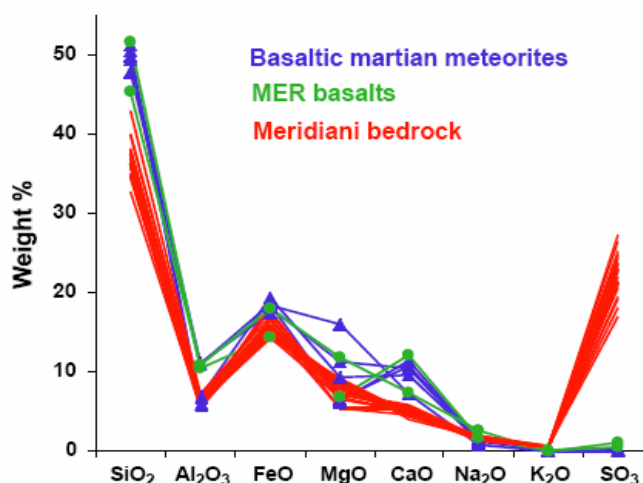
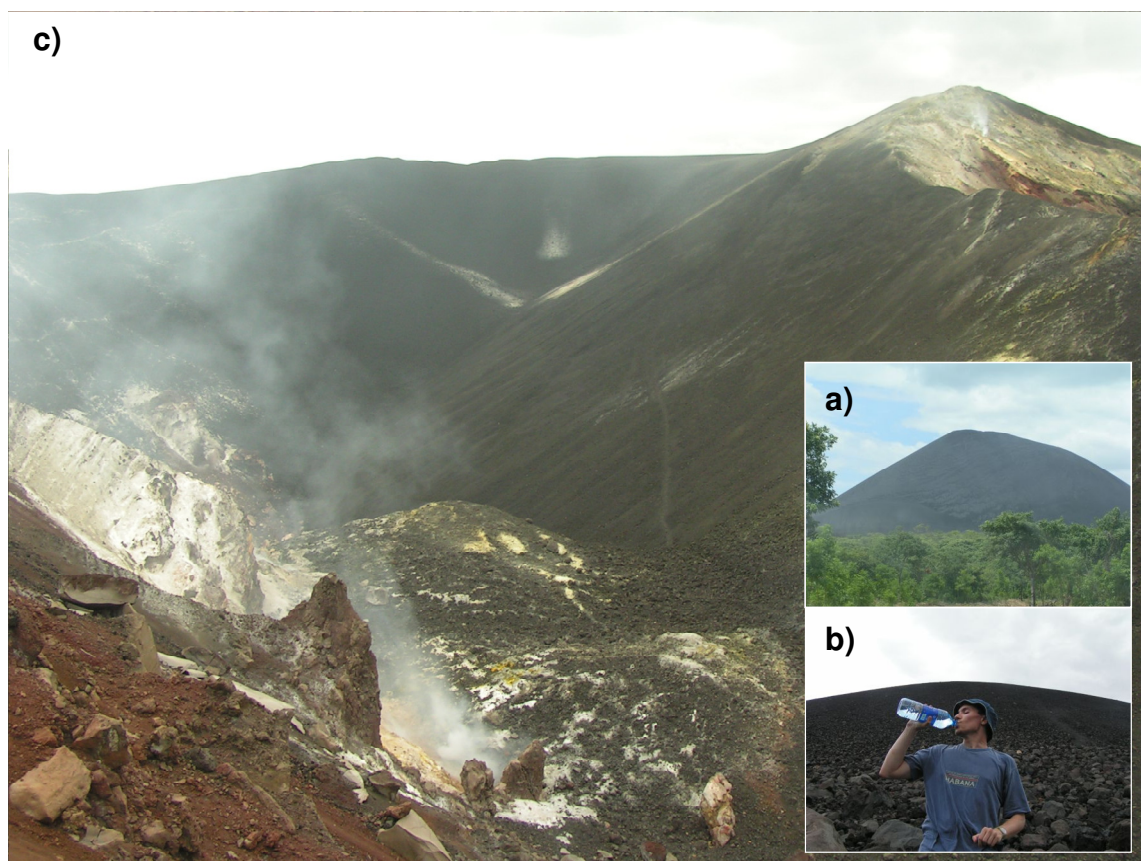


Figure IV-1. Comparaison des abondances des éléments majeurs (exprimées en % de masses d'oxydes) pour des basaltes martiens analysés par MER, des SNC et les échantillons rabotés de Meridiani (jusqu'au sol 720).
[McCollom et Hynek, 2007]



**Figure IV-2. Vue du Cerro Negro (Nicaragua) à quelques km de distance (a), depuis le pied du volcan (b), et vue de l'intérieur d'un des cratères, avec les fumerolles acides (c).
[crédit : moi-même]**

La formation des roches de Meridiani a été le sujet de débats dans la littérature récente. Certains auteurs [McCollom et Hynek, 2005] ont proposé une formation par des processus d'altération hydrothermale (modèle volcanique/hydrothermal sur la Figure IV-3). Un analogue terrestre a été proposé : le volcan Cerro Negro, au Nicaragua (Figure IV-2), où des basaltes d'une composition proche de celle des basaltes martiens subissent une forte altération dans un environnement hydrothermal associé à des fumerolles acides [Hynek et al., 2007]. Aucune concrétion d'hématite n'a toutefois été observée en ce qui concerne cet analogue terrestre, les auteurs suggérant une formation tardive des sphérules d'hématite de Meridiani grâce à un apport d'O₂ atmosphérique en fin de période d'altération [McCollom et Hynek, 2005].

L'équipe MER [McLennan et al., 2005 ; Grotzinger et al., 2005] plaide plutôt en faveur d'une diagenèse évaporitique (par évaporation d'une saumure), similaire à ce qui se passe dans les environnements terrestres de sebkhas [Wood et al., 2005 ; Bowen et al., 2008] (modèle sédimentaire/évaporitique sur la Figure IV-3).

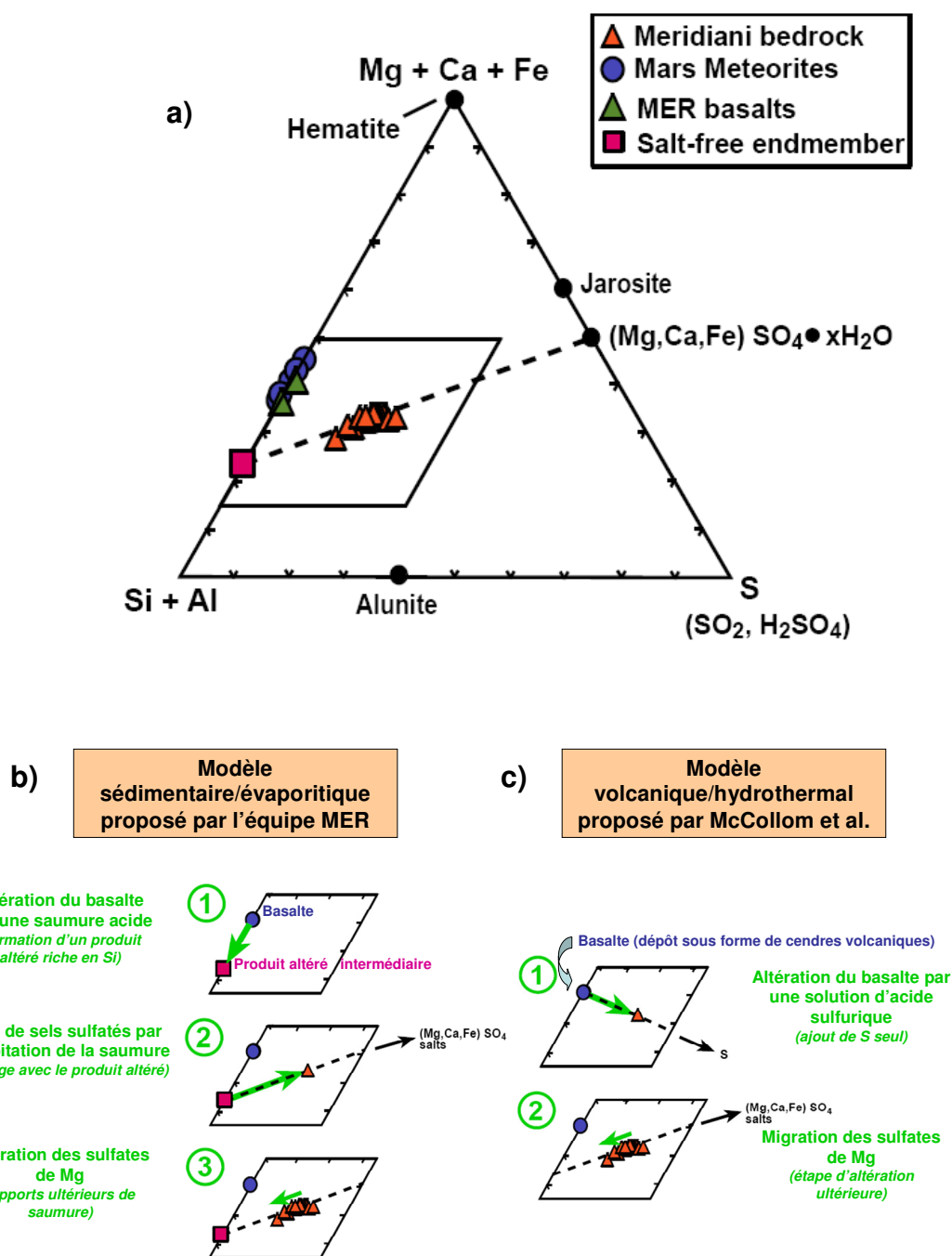


Figure IV-3. Diagramme ternaire {Mg+Ca+Fe; Si+Al; S} (a), réalisé à partir des abondances molaires, avec les compositions des SNC basaltiques, les compositions basaltiques mesurées par les rovers MER, les compositions des échantillons rabotés de Meridiani et une composition théorique (*salt-free endmember*) intermédiaire utilisée dans le modèle proposé par l'équipe MER. Comparaison du modèle sédimentaire/évaporitique (b) de l'équipe MER et du modèle volcanique/hydrothermal (c) [McCollom et Hynek, 2005] sur une partie du diagramme ternaire (le petit parallélogramme identifié sur le diagramme complet). [McCollom et Hynek, 2007 - Figures modifiées]

Notons enfin qu'une dernière théorie alternative, celle de la formation par impact sans qu'une quantité d'eau conséquente ne soit requise, a été également proposée [Knauth et al., 2005]. Les auteurs ne sont toutefois pas très explicites sur la provenance du soufre, suggérant qu'il puisse provenir de l'impacteur lui-même, ou de dépôts préexistants dans la zone martienne impactée, comme des agglomérats composés de glace et de sulfites ou des dépôts évaporitiques (cette dernière solution les amenant finalement à faire appel au modèle de l'équipe MER).

Nous proposons un scénario différent de ceux proposés jusqu'ici, où l'ajout de soufre provient d'un gaz acide et l'altération a lieu à basse température. Des conditions similaires impliquant des composés volatils acides ont parfois été invoquées pour expliquer la formation des sols martiens [Banin et al., 1997]. Nous avons testé cette hypothèse grâce à des simulations numériques réalisées avec le logiciel *Chess*. Les résultats de ce modèle géochimique sont décrits dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008].

IV-2. La description du modèle

Notre modélisation de l'altération de basaltes martiens par des gaz acides [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2 ; Figure 9) comporte 5 étapes principales (Tableau IV-1).

Etape 1	Apport d'eau liquide (pure) à faible température
Etape 2	Enrichissement de l'atmosphère en SO ₃
Etape 3	Dissolution du SO ₃ dans l'eau liquide
Etape 4	Altération du basalte et précipitation des minéraux secondaires
Etape 5	Evaporation de la saumure

Tableau IV-1. Principales étapes du modèle d'altération.

Les différentes étapes de notre modèle sont décrites et discutées en détail dans [Tréguier et al., 2008]. Mentionnons toutefois que la composition basaltique de départ qui a été choisie pour le modèle est la composition minéralogique d'Adirondack (Tableau IV-2), un basalte riche en olivine rencontré dans les plaines de Gusev (cf §III-1.2.2).

Minéralogie	% masse
Plagioclase	36.8
<i>Orthoclase</i>	<i>0.18</i>
<i>Albite</i>	<i>17.68</i>
<i>Anorthite</i>	<i>18.97</i>
Pyroxènes	32.03
<i>Diopside</i>	<i>13.17</i>
<i>Hypersthène</i>	<i>18.86</i>
Olivine	21.7
<i>Forstérite</i>	<i>11.18</i>
<i>Fayalite</i>	<i>10.51</i>
Magnétite	5.26
Chromite	0.91
Ilménite	0.93
Apatite	1.28

Tableau IV-2. Composition minéralogique de la roche Adirondack de Gusev.
[McSween et al., 2006a]

Deux cas de figure d'altération ont été étudiés :

- altération totale (dissolution de tous les minéraux composant le basalte de départ),
- altération partielle (dissolution privilégiée de l'olivine, des pyroxènes et de la magnétite).

Température	0°C
P_{CO_2}	5.3 mbar
P_{O_2}	7.8 μ bar
W/R	6
SO ₃ /basalte	[0,024 ; 0.96] (<i>plage de valeurs pour les rapports massiques testés</i>)

Tableau IV-3. Principaux paramètres du modèle d'altération.

Par rapport aux autres modèles proposés pour expliquer la genèse des roches de Meridiani (cf §IV-1), celui que nous proposons présente l'originalité de se focaliser sur le rôle de l'interaction gaz-roche, l'eau froide n'agissant que comme un milieu intermédiaire (alors que le modèle volcanique/hydrothermal met en jeu des fluides hydrothermaux à haute température). Le ratio massique eau/roche (W/R pour water/rock) a été fixé à la valeur arbitraire de 6, mais d'autres valeurs de W/R ont été testées (de 0.62 à 12), sans que cela ait une influence significative sur la minéralogie secondaire. Les quantités de SO₃ testées dans le modèle sont exprimées en termes de ratio (massique) de SO₃/basalte, et couvrent une plage allant de 0.024 à 0.96 (Tableau IV-3). Notons que plus la quantité de SO₃ ajoutée est grande, plus le pH de la saumure est faible (acide). Les autres paramètres ont été fixés à des valeurs similaires à celles de l'atmosphère martienne actuelle (Tableau IV-3). La sensibilité du modèle à leurs variations a été testée et des variations modérées des valeurs ces paramètres n'ont pas semblé affecter les résultats des simulations numériques [Tréguier et al., 2008].

En sortie du modèle, on obtient les quantités de minéraux secondaires qui ont précipité (sans oublier, dans le cas de l'altération partielle, les minéraux primaires n'ayant pas été altérés), ainsi que la composition chimique de la saumure.

IV-3. La provenance du SO₃

Cette question sera approfondie dans une publication actuellement en préparation [Berger et al., 2008].

Le gaz soufré invoqué dans le modèle que nous proposons est le SO₃ (sa forme aqueuse étant l'acide sulfurique H₂SO₄) dont la constante d'acidité (pKa) est nettement plus faible que celles du SO₂ ou du CO₂, ce qui en fait un coupable idéal pour une attaque acide des roches martiennes. Pourtant, le dégazage volcanique produit habituellement du soufre sous des formes autres que le SO₃(g) : SO₂(g), H₂S(g) ou S₂(g). Certains auteurs [Halevy et al., 2007] ont récemment proposé que l'atmosphère de Mars ait pu contenir dans le passé des quantités significatives de SO₂ et H₂S (grâce au dégazage volcanique) et que l'altération des roches martiennes, sous l'influence de ces gaz, ait produit (entre autres) des sulfites. Néanmoins, le plus faible potentiel acide de ces gaz (par rapport au SO₃) et le fait que les observations martiennes (orbitale ou in-situ) semblent indiquer la présence de sulfates plutôt que de sulfites nous confortent dans l'hypothèse d'une altération par du SO₃. Celui-ci pourrait justement se former par oxydation des autres gaz soufrés.

Sur Terre, l'oxydation du SO_2 en SO_3 est favorisée dans la haute atmosphère par le rayonnement UV (ultraviolet) et la présence d' O_2 (une faible quantité d' O_2 étant suffisante pour promouvoir cette oxydation) [Cox, 1979 ; Lin et Chameides, 1991 ; Sieving et al., 2006]. Ce SO_3 peut ensuite revenir au niveau du sol (sous sa forme aqueuse) grâce aux pluies acides. Nous suggérons donc qu'un processus similaire à lieu sur Mars, sans toutefois faire appel au phénomène des pluies acides, en raison de la bien plus forte pénétration du rayonnement UV dans l'atmosphère martienne, qui permet une oxydation du SO_2 en SO_3 à faible altitude.

IV-4. Comparaison des résultats avec les données MER et implications

Afin de comparer les résultats de notre modèle avec les données MER, il convient de considérer le rôle de la circulation et de l'évaporation de la saumure. En effet, quelque soit le cas d'altération considéré (totale ou partielle, cf §IV-2), une fois les minéraux secondaires formés, la saumure peut s'évaporer sur place ou éventuellement circuler et s'évaporer à un autre endroit. La composition finale véritable des roches formées dans notre modèle correspondra donc à un mélange entre la minéralogie secondaire et une composante évaporitique de même composition chimique que la saumure [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2 ; Figures 11a & 11b). On s'aperçoit alors que les compositions de nombreux échantillons de Gusev et Meridiani peuvent être expliquées par notre modèle (Tableau IV-4).

$\text{SO}_3/\text{basalte}$	0.024	0.12	0.24	0.48	0.77	0.96
Altération totale			<p style="text-align: center;">← Sols de Gusev riches en S →</p> <p style="text-align: center;">← Roches litées de Meridiani →</p>			
Altération partielle					<p style="text-align: center;">← Echantillons de Gusev riches en Si →</p>	

Tableau IV-4. Synthèse des hypothèses du modèle (cas d'altération et ratio massique $\text{SO}_3/\text{basalte}$) qui permettent d'expliquer les compositions mesurées par les rovers MER.

En ce qui concerne Gusev, les compositions d'un certain nombre d'échantillons riches en Si (dont ceux observés récemment à proximité de Home Plate ; cf §III-1.2.2) correspondent bien à la minéralogie secondaire obtenue pour des valeurs élevées du rapport $\text{SO}_3/\text{basalte}$ (en milieu très acide) dans le cas de l'altération partielle, sans considérer l'ajout de la composante évaporitique (la saumure ayant éventuellement circulé avant d'aller s'évaporer ailleurs). Les compositions des sols riches en soufre, comme Paso Robles (cf §III-1.2.2), sont également cohérentes avec notre modèle, mais pour des valeurs plus faibles du rapport $\text{SO}_3/\text{basalte}$ (en milieu moins acide) dans le cas de l'altération totale, et en considérant une évaporation locale de la saumure.

En ce qui concerne Meridiani, les compositions des roches litées sont cohérentes avec des rapports modérés de $\text{SO}_3/\text{basalte}$ dans le cas de l'altération totale en considérant le rôle d'une évaporation locale de la saumure, malgré quelques légères divergences (entre le modèle et les observations d'Opportunity) au niveau de la minéralogie [Tréguier et al., 2008].

En faisant varier le rapport SO_3 /basalte (et donc l'acidité), les simulations permettent de modéliser la formation de sulfates, d'oxydes de fer et d'argiles, voire de carbonates (dans des conditions très peu acides pour lesquelles il n'y a pas précipitation de sulfates). Ces différents types de minéraux ont été détectés sans ambiguïté à la surface de Mars, à l'exception des carbonates, qui pourraient toutefois avoir été observés (en faible quantité) dans les sols martiens par l'instrument Mini-TES, même si cela ne semble pas certain [Christensen et al., 2004].

Il est à noter que les conditions testées correspondent à un environnement acide, mais pas à une atmosphère dense ou chaude. En outre, pour certains rapports SO_3 /basalte dans le cas de l'altération totale [Tréguier et al., 2008] (cf Annexe 2 ; Figure 10a), on constate que la minéralogie secondaire est composée à la fois d'argiles et de sulfates. Un scénario proposé actuellement (cf §I-1.2.3) propose pourtant de diviser l'histoire ancienne de Mars en deux parties distinctes, les argiles se formant au cours d'une première période, et les sulfates au cours d'une seconde période, les conditions à la surface de Mars changeant radicalement entre ces deux époques. Mais les résultats de notre modèle suggèrent que la formation des argiles et sulfates pourrait être concomitante.

IV-5. Raffinement du modèle

Les résultats de notre modèle fournissent des informations intéressantes sur l'histoire des roches martiennes et incitent à poursuivre dans cette voie. Plusieurs pistes ont été explorées pour raffiner le modèle et font l'objet d'une publication en préparation [Berger et al., 2008].

Les hypothèses cinétiques peuvent être réévaluées (il semblerait par exemple que la magnétite soit un des minéraux s'altérant le plus facilement dans le contexte martien considéré). De nouvelles simulations sont actuellement effectuées, dans d'autres cas d'altération partielle, la liste des minéraux altérés de manière privilégiée étant différente de celle du cas d'altération partielle considéré dans ma publication principale [Tréguier et al., 2008]. Ces nouvelles simulations s'attachent également à présenter l'évolution de la minéralogie secondaire au cours du temps (même s'il semble délicat d'estimer l'échelle de temps absolue avec certitude).

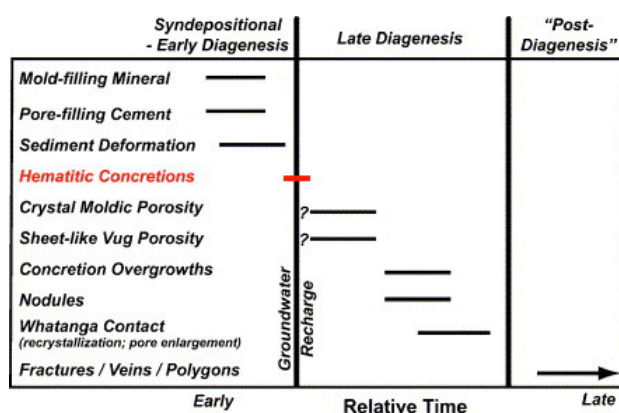


Figure IV-4. Chronologie des événements relatifs à la diagenèse des roches de Meridiani (dans le modèle de l'équipe MER).
[McLennan et al., 2005]

Les résultats de la première version du modèle ont été particulièrement cohérents avec les données de Meridiani [Tréguier et al., 2008]. Néanmoins, un point important reste à éclaircir : celui de la formation des sphérules d'hématite. Nous suggérons que la formation de ces concrétions soit le résultat d'un premier épisode d'altération court et très acide, antérieur à la diagenèse proprement dite des roches litées de Meridiani. Nous avons considéré un sable basaltique (d'une composition similaire à celle d'Adirondack) comme matériau précurseur des roches de Meridiani. Dans le scénario que nous proposons, la couche de sable recouvrant les plaines de Meridiani (rappelons que les roches litées n'affleurent qu'au niveau des cratères) correspondrait à une partie de ces sables basaltiques précurseurs qui n'aurait pas subi d'altération ou de cimentation, ou à un très faible degré. La formation des sphérules d'hématite pourrait donc être liée à une phase courte d'altération très acide, affectant même la couche supérieure des dunes de sables basaltiques (qui ne subiraient pas de cimentation ultérieure). Ce scénario diffère du modèle sédimentaire/évaporitique proposé par l'équipe MER (Figure IV-3) dans lequel la formation des sphérules d'hématite a plutôt lieu tardivement (Figure IV-4). Mais à la différence de ce dernier modèle, nous n'avons pas à faire appel à l'érosion mécanique d'une strate supérieure aujourd'hui disparue et/ou au transport éolien des berries pour expliquer leur présence dans les sables basaltiques. De plus, notre scénario est supporté par des observations réalisées sur Terre, dans un environnement de sebkha au lac Brown en Australie [Bowen et al., 2008], où des sphérules d'hématite se forment tôt, au début de la diagenèse des sédiments analysés. Une croissance ultérieure des concrétions d'hématite (lors de la diagenèse), comme cela a été proposé par l'équipe MER (Figure IV-4), n'est toutefois pas exclue.

Un dernier point sera abordé dans la publication actuellement en préparation [Berger et al., 2008] : il s'agit de l'impact des surfaces de réactions sur la formation des minéraux secondaires (dans le cas de Meridiani, nous avons par exemple considéré que le matériau de départ était un sable basaltique). La taille de grain pourrait en effet avoir une influence significative sur les résultats des simulations. Enfin, une autre piste possible consisterait à regarder comment évolue la minéralogie secondaire en considérant d'autres compositions pour le matériau précurseur (autres que celle d'Adirondack). D'autres compositions martiennes mesurées in-situ, comme la composition SFR de MPF (cf §I-1.3.3.2) ou celle de Bounce Rock mesurée par Opportunity (cf §III-1.2.3) pourraient être testées, ainsi que celles de certains basaltes terrestres.

Conclusion

Depuis janvier 2004, les deux rovers Spirit et Opportunity de la mission Mars Exploration Rover (MER) ont eu l'opportunité d'étudier leurs sites d'atterrissage respectifs, le cratère de Gusev et les plaines de Meridiani, grâce aux instruments de l'Athena Science Payload. Cette charge utile scientifique comporte entre autres l'Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS), disposé au bout du bras articulé des rovers et dont le rôle est de déterminer la composition chimique élémentaire des roches et des sols martiens. Cet instrument est une évolution de l'APXS du rover Sojourner de la mission Mars Pathfinder (MPF) qui a exploré le site d'Ares Vallis en 1997. Les APXS des rovers de la mission MER ont deux modes de détection : le mode α , mesurant les particules α rétrodiffusées, et le mode X, mesurant les émissions X générées par XRF (X-ray Florescence) et par PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Dans les deux cas, l'excitation est fournie par les sources radioactives embarquées de ^{244}Cm . Mes travaux de thèse ont été basés sur les données obtenues grâce au mode X.

Grâce à une mobilité accrue par rapport à la mission MPF et grâce à leur extraordinaire longévité, Spirit et Opportunity ont été capables de se déplacer à plusieurs km de leurs lieux initiaux d'atterrissage (i.e. de leurs modules d'atterrissage). A l'aide de la suite complémentaire d'instruments de l'Athena Science Payload, les deux rovers ont pu caractériser divers sites géologiques. Grâce au Rock Abrasion Tool (RAT), il a été non seulement possible de mesurer la composition chimique de la surface intacte des roches comme c'était le cas pour la mission MPF, mais aussi celle de surfaces brossées ou rabotées (sur quelques mm de profondeur). Le RAT est en effet conçu pour rendre accessible l'intérieur des roches aux autres instruments, afin qu'ils puissent mesurer une surface non affectée par les couches de poussière ou les éventuels vernis d'altération. Des sols (les échantillons non consolidés qui peuvent être distingués des roches) ont été également mesurés par l'APXS. Après plus de 1400 journées martiennes, les deux rovers sont toujours en opération sur la surface martienne. Les APXS ont analysé environ 300 échantillons de sols et de roches sur l'ensemble de deux sites.

Pour mieux comprendre la grande diversité d'échantillons rencontrée par Spirit et Opportunity, j'ai choisi d'employer une approche numérique multidimensionnelle, l'Analyse en Composante Principales (ACP), pour décrire la variabilité compositionnelle de la surface martienne. L'APXS permet habituellement d'obtenir une estimation des abondances de 16 éléments chimiques : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn et Br. Bien que d'autres éléments traces soient occasionnellement détectés, ils n'ont pas été pris en compte dans mon analyse multidimensionnelle. L'ACP a clairement mis en évidence une plus grande homogénéité géochimique parmi les sols que parmi les roches, confirmant ainsi l'hypothèse d'un mélange global de la poussière martienne. Les résultats de l'ACP réalisée sur divers sous-jeux d'échantillons ont également été analysés en

utilisant une méthode de clustering hiérarchique afin de définir des clusters sur des critères statistiques. Pour les deux sites, cette approche non supervisée a permis de définir des classes de roches cohérentes avec leur localisation géographique. Les résultats de cette classification ont été comparés aux groupes d'échantillons définis par d'autres auteurs d'après des critères géologiques ou pétrologiques. Dans l'ensemble, les résultats de notre analyse sont cohérents avec les études précédentes et ils permettent d'étendre la classification aux données récentes. Sur le site de Gusev, deux zones bien distinctes ont été visitées par Spirit : des plaines basaltiques avec des roches relativement uniformes en composition, proches de certaines météorites martiennes, et un ensemble de collines, les Columbia Hills, où une grande variété de roches a été observée. Notre classification des roches des Columbia Hills accrédite l'idée que cette diversité résulte à la fois de phénomènes d'altération et de processus de cristallisation fractionnée, et complète l'étude structurale des Columbia Hills. En outre, cette méthode a permis de mettre en évidence certaines tendances géochimiques non détectables à l'aide de représentations plus simples. Elle a en particulier montré que la diversité géochimique rencontrée à Meridiani était dominée par les variations des abondances de deux éléments majeurs : celles du fer, liées à l'accumulation des sphérules d'hématite dans certains échantillons, et celles du soufre, liées à un ajout externe de soufre, par rapport à une composition basaltique martienne typique.

L'interprétation des résultats de l'ACP nous a ainsi incités à tester un modèle géochimique numérique d'altération de basalte martien par un brouillard acide. Nous avons évalué l'altération d'un basalte martien typique (en l'occurrence une des compositions mesurées sur le site de Gusev) par une phase aqueuse sous une atmosphère enrichie en SO_3 . La température et les pressions partielles d' O_2 et de CO_2 ont été supposées proches de celles de l'atmosphère martienne actuelle. Nous avons supposé que l'eau liquide, froide, provenait de la fonte de glace, et que le SO_3 était issu de l'oxydation de gaz d'origine volcanique (H_2S et SO_2) dans l'atmosphère martienne. Différentes valeurs d'apport de SO_3 ont été testées, ainsi que différents cas d'altération : dans le cas de l'altération totale, tous les minéraux du basalte de départ ont été dissouts alors que dans le cas de l'altération partielle, seule une liste de certains minéraux l'ont été de manière privilégiée. Le rôle de l'évaporation de la saumure restante a été pris en compte, cette saumure ayant éventuellement pu s'évaporer sur place ou circuler avant d'aller s'évaporer ailleurs. L'ajout, aux minéraux secondaires formés par altération du basalte, d'un éventuel composant évaporitique correspondant à l'évaporation de la saumure a ainsi été considéré lorsque nous avons comparé les résultats du modèle avec les données MER. Les résultats du modèle permettent de rendre compte d'une bonne partie de la variabilité chimique et minéralogique des roches et des sols mesurés par les deux rovers. Ils sont particulièrement cohérents avec la composition des roches litées de Meridiani, pour des conditions modérément acides et en considérant une précipitation locale de la saumure, mais également avec celle de certains échantillons de Gusev, les sols sulfatés des collines (avec une forte composante évaporitique) et certains échantillons riches en silice rencontrés près du plateau de Home Plate (correspondant à des conditions très acides). Cela suggère que le mécanisme proposé, celui de l'altération de basaltes martiens par un brouillard acide, a pu jouer un rôle important dans le passé martien. Plus généralement, cela permet d'obtenir des informations intéressantes au sujet de la genèse des roches et des sols martiens, des conditions qui régnaient lors de leur formation et, par extension, de l'histoire de la surface martienne en général.

Les conditions testées dans notre modèle géochimique correspondent à un environnement acide, sans avoir besoin d'une atmosphère dense ou chaude. Mais en faisant varier la quantité de soufre ajoutée au modèle, et par conséquent l'acidité du milieu, ce modèle permet d'expliquer la formation de sulfates, d'oxydes de fer et d'argiles. Notre modèle géochimique permettrait également, avec des conditions faiblement acides, de former des carbonates. Ces derniers n'ont pas été observés en grandes quantités par les sondes martiennes, mais ont parfois été proposés comme un puits de CO₂ afin d'expliquer l'atmosphère ténue de Mars. Néanmoins, d'après notre modèle, ces derniers coexisteraient difficilement avec les sulfates, ce qui suggère qu'ils se seraient formés dans un contexte différent (et probablement à une époque différente). En ce qui concerne les argiles, les résultats du modèle montrent que la formation des argiles et sulfates pourrait être concomitante. Le scénario actuellement proposé pour l'histoire géologique de Mars, envisageant une période de formation des argiles suivie d'une période distincte de formation des sulfates, pourrait alors être remis en cause.

Bibliographie

- [1] Arvidson, R.E., et al. (2006a), Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S01, doi:10.1029/2005JE002499.
- [2] Arvidson, R.E., et al. (2006b), Nature and origin of the hematite-bearing plains of Terra Meridiani based on analyses of orbital and Mars Exploration rover data sets, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S08, doi:10.1029/2006JE002728.
- [3] Arvidson, R.E., et al. (2007), Overview of Mars Exploration Program 2007 Phoenix Mission Landing Site Selection, Seventh International Conference on Mars, Abstract #3204, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).
- [4] Banin, A., F.X. Han, I. Kan, and A. Cicelsky (1997), Acidic volatiles and the Mars Soil, *Journal of Geophysical Research*, Volume 102, Issue E6, p. 13341-13356.
- [5] Bell III, J.F., et al. (2003), Mars Exploration Rover Athena Panoramic Camera (Pancam) investigation, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8063, doi:10.1029/2003JE002070.
- [6] Bell III, J.F., M.T. Lemmon, T.C. Duxbury, M.Y.H. Hubbard, M.J. Wolff, S.W. Squyres, L. Craig, and J.M. Ludwinski (2005), Solar eclipses of Phobos and Deimos observed from the surface of Mars *Nature*, pp. 55-57.
- [7] Berger, G., E. Tréguier, M.J. Toplis, C. d'Uston, and P.C. Pinet (2008), The role of volcanic sour gas on the alteration of Martian basalt: Insights from geochemical Modeling (en préparation).
- [8] Bibring, J.P. (1989), Results from the ISM experiment, *Nature*, 341, 591-592.
- [9] Bibring, J.P., et al. (2005), Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations, *Science*, 307, 1576-1581.
- [10] Bibring, J.P., Y. Langevin, J.F. Mustard, F. Poulet, R. Arvidson, A. Gendrin, B. Gondet, N. Mangold, P.C. Pinet, F. Forget, the OMEGA team, (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History derived from the OMEGA/Mars Express data. *Science*, 312, 400-404.
- [11] Bouvier, A., J. Blichert-Toft, J. Vervoort, and F. Albarède (2005), The age of SNC meteorites and the antiquity of the Martian surface, *EPSL*, v. 240, p. 221-233.
- [12] Bowen, B.B., K.C. Benison, F.E. Oboh-Ikuenobe, S. Story, and M.R. Mormile (2008) Active hematite concretion formation in modern acid saline lake sediments, Lake Brown, Western Australia. *E.P.S.L.* 268, 52-63.
- [13] Boynton, W.V., et al. (2004), The Mars Odyssey Gamma-Ray Spectrometer instrument suite. *Space Science Review* 110: 37-83.

- [14] Boynton, W.V., et al. (2007), Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low and mid-latitude regions of Mars, *J. Geophys. Res.*, 112, E12S99, doi:10.1029/2007JE002887.
- [15] Brown, A.J., and M.C. Storrie-Lombardi (2006), MR PRISM: a spectral analysis tool for the PRISM (Invited Paper) [6309-28], *Proceedings of SPIE, the international society for optical engineering* [0277-786X] 2006 vol.6309, pg.63090V.
- [16] Brückner, J., et al. (2008), Chapter 4: Mars Exploration Rovers – Chemical Composition by the APXS, *Cambridge Mars Book*.
- [17] Cabrol, N.A., et al. (2003), Exploring Gusev Crater with Spirit: Review of science objectives and testable hypotheses, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8076, doi:10.1029/2002JE002026.
- [18] Carr, M.J. (1996), *Water on Mars*, Oxford University Press, Oxford, 229 p.
- [19] Catling, D.C., and J.M. Moore (2003), The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars, *Icarus*, 165, 277-300.
- [20] Catling, D.C. (2005), Twin studies on Mars, *Nature*, 436, Pages 42-43. ISSN: 0028-0836.
- [21] Chassefière, E., F. Leblanc and B. Langlais (2007), The combined effects of escape and magnetic field histories at Mars, *Planetary and Space Science*, 55, 343-357.
- [22] Chevrel, S.D., P.C. Pinet, Y. Daydou, S. Maurice, D.J. Lawrence, W.C. Feldman, and P.G. Lucey (2002), Integration of the Clementine UV-VIS spectral reflectance data and the Lunar Prospector gamma-ray spectrometer data: A global-scale multielement analysis of the lunar surface using iron, titanium, and thorium abundances, *J. Geophys. Res.*, 107(E12), 5132, doi:10.1029/2000JE001419.
- [23] Christensen, P.R. (2000), Introduction to the special section: Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer, *J. Geophys. Res.-Planets*, 105, 9507-9507.
- [24] Christensen, P.R., R. V. Morris, M. D. Lane, J. L. Bandfield, and M. C. Malin (2001), Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars, *J. Geophys. Res.*, 106(E10), 23,873–23,885.
- [25] Christensen, P.R., et al. (2003), Miniature Thermal Emission Spectrometer for the Mars Exploration Rovers, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8064, doi:10.1029/2003JE002117.
- [26] Christensen, P.R. (2004), The Thermal Emission Imaging System (THEMIS) for the Mars 2001 Odyssey Mission, *Space Sci. Rev.*, 110, 85-130.
- [27] Christensen, P.R. et al. (2004), Initial results from the Mini-TES experiment in Gusev crater from the Spirit rover, *Science*, 305, 837–842.
- [28] Clark, B.C., A.K. Baird, R.J. Weldon, D.M. Tsusaki, L. Schnabel, and M.P. Candelaria (1982), Chemical composition of Martian fines, *J. Geophys. Res.*, 87, 10,059– 10,067.
- [29] Clark, B.C., et al. (2005), Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 240, 73–94.
- [30] Clark, P.E., and B.R. Hawke (1981), Compositional variation in the Hadley Apennine Region, *Proc. Lunar Planet. Sci.*, 12B, p. 727-749.

- [31] Connerney, J.E.P., M.H. Acuña, P. Wasilewski, N.F. Ness, and H. Rème (1999), Magnetic lineations in the ancient crust of Mars, *Science*, 284, 794–98.
- [32] Cox, R.A. (1979), Photochemical oxidation of atmospheric sulphur dioxide, *Phil. trans. R. Soc. Lond.*, 290, 543-550.
- [33] Crumpler, L.S., et al. (2005), Mars Exploration Rover geologic traverse by the Spirit rover in the plains of Gusev crater, Mars, *Geology*, 33(10), 809–812, doi:10.1130/G21673.1.
- [34] Drake, M.J., and K. Righter (2002), *Nature*, Volume 416, Issue 6876, pp. 39-44.
- [35] Ezell, E.C., and L.N. Ezell (1984), *On Mars: Exploration of the Red Planet 1958-1978*, NASA SP-4212 (Washington D.C.).
- [36] Fairen, A.G., J. Ruiz, and F. Anguita (2002), An origin for the linear magnetic anomalies on Mars through accretion of terranes: implications for dynamo timing, *Icarus* 160:220–23.
- [37] Fleischer, I., G. Klingelhöfer, C. Schröder, and D. Rodionov (2007), Depth Selectivity in MER Mössbauer Spectra and Possible Surface Layers on Gusev Crater Rocks, *Seventh International Conference on Mars*, held July 9-13, 2007 in Pasadena, California, LPI Contribution No. 1353, p.3198.
- [38] Filiberto, J., H. Nekvasil, and D.H. Lindsley (2006), The Mars/Earth dichotomy in Mg/Si and Al/Si ratios: Is it real?, *American Mineralogist*, Volume 91, pages 471-474.
- [39] Foley, C.N., T. Economou, and R.N. Clayton (2003), Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8096, doi:10.1029/2002JE002019.
- [40] Gellert, R., et al. (2004), Chemistry of rocks and soils in Gusev crater from the alpha particle x-ray spectrometer, *Science*, 305, 829– 832, doi:10.1126/science.1099913.
- [41] Gellert, R., et al. (2006), Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS): Results from Gusev crater and calibration report, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S05, doi:10.1029/2005JE002555.
- [42] Gellert, R., et al., (2008), In-Situ Chemistry along the traverse of Opportunity at Meridiani Planum: Sulfate rich outcrops, iron rich spherules, global soils and various erratics (en préparation).
- [43] Golombek, M.P., et al. (2003), Selection of the Mars Exploration Rover landing sites, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8072, doi:10.1029/2003JE002074.
- [44] Golombek, M.P., et al. (2006), Erosion rates at the Mars Exploration Rover landing sites and long-term climate change on Mars, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S10, doi:10.1029/2006JE002754.
- [45] Gorevan, S.P., et al. (2003), Rock Abrasion Tool: Mars Exploration Rover mission, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8068, doi:10.1029/2003JE002061.
- [46] Grande, M., et al. (2007), The D-CIXS X-ray spectrometer on the SMART-1 mission to the Moon-First results, *Planetary and Space Science*, 55(4):494-502. doi:10.1016/j.pss.2006.08.004.

- [47] Greeley, R., et al. (2006), Gusev crater: Wind-related features and processes observed by the Mars Exploration Rover Spirit, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S09, doi:10.1029/2005JE002491.
- [48] Grotzinger, J.P., et al. (2005), Stratigraphy, sedimentology and depositional environment of the Burns formation, Meridiani Planum, Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240, 11–72.
- [49] Grove, T.L., and R.J. Kinzler (1986), Petrogenesis of andesites, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 14, 417-454.
- [50] Haberle, R.M., C.P. McKay, J. Schaeffer, N.A. Cabrol, E.A. Grin, A.P. Zent and R. Quinn (2001), On the possibility of liquid water on present-day Mars, *J. Geophys. Res.*, 106(E10), pp. 23317–23326.
- [51] Halevy, I., M.T. Zuber, and D.P. Schrag (2007) A sulfur dioxide climate feedback on early mars. *Science* 318, DOI: 10.1126/science.1147039.
- [52] Haldemann, A.F.C., L.S. Crumpler, J.A. Grant, M.P. Golombek, B. Cohen, and J.W. Rice Jr. (2006), Mapping and Interpreting the Cratering Record in the Columbian Hills with Spirit, 37th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 13-17, 2006, League City, Texas, abstract #1231.
- [53] Hanel, R. (1972), Investigation of the Martian Environment by Infrared Spectroscopy on Mariner 9, *Icarus*, 17, 423-442.
- [54] Hartmann, W.K., and G. Neukum (2001), Cratering chronology and the evolution of Mars, *Space Sci. Rev.* 96, pp. 165–194.
- [55] Hartmann, W.K. (2005), Martian cratering. 8. Isochron refinement and the chronology of Mars, *Icarus* 174, pp. 294–320.
- [56] Haskin, L.A., et al. (2005), Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit Rover Site in Gusev Crater, Mars, *Nature* 436, 66-69.
- [57] Head III, J.W., H. Hiesinger, M.A. Ivanov, M.A. Kreslavsky, S. Pratt, and B.J. Thomson (1999), Possible Ancient Oceans on Mars: Evidence from Mars Orbiter Laser Altimeter Data, *Science*, vol. 286, p. 2134-2137.
- [58] Herkenhoff, K.E., and J.J. Plaut (2000), Surface Ages and Resurfacing Rates of the Polar Layered Deposits on Mars, *Icarus* 144, 243.
- [59] Herkenhoff, K.E., et al. (2003), Athena Microscopic Imager investigation, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8065, doi:10.1029/2003JE002076.
- [60] Herkenhoff, K.E., S. Byrne, and K.L. Tanaka (2006), Mars Polar Geologic Nomenclature: What are the Caps?, Fourth International Conference on Mars Polar Science and Exploration, Abstract #8034.
- [61] Hovestadt, D., et al. (1988), In-Situ Measurement of the Surface Composition of the Mars Moon Phobos: The Alpha-X Experiment on the Phobos Mission, *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 19: 511.
- [62] Hunt, G.E., et al. (1980), The opacity of some local Martian dust storms observed by the Viking IRTM, *Icarus*, 41, 389-399.

- [63] Hynek, B.M., R.E. Arvidson, and R.J. Phillips (2002), Geologic setting and origin of Terra Meridiani hematite deposit on Mars, *Journal of Geophysical Research*, v. 107, no. E10, 5088, doi: 10.29/2002001891.
- [64] Hynek, B.M., K.L. Rogers, and T.M. McCollom (2007), Cerro Negro, Nicaragua: A Key Mars Analog Environment for Acid-Sulfate Weathering, *Seventh International Conference on Mars*, held July 9-13, 2007 in Pasadena, California, LPI Contribution No. 1353, p.3213.
- [65] Jakosky, B.M., and R.J. Phillips (2001), Mars' volatile and climate history, *Nature* 412, 237-244.
- [66] Jenkins, R., and J.L. de Vries (1970), *Practical X-Ray Spectrometry*, second ed., Springer-Verlag (N.Y.).
- [67] Karunatillake, S., J.M. Keller, S.W. Squyres, W.V. Boynton, J. Brückner, D.M. Janes, O. Gasnault, and H.E. Newsom (2007), Chemical compositions at Mars landing sites subject to Mars Odyssey Gamma Ray Spectrometer constraints, *J. Geophys. Res.*, 112, E08S90, doi:10.1029/2006JE002859.
- [68] Kaufman, L., and P.J. Rousseeuw (1990), *Finding Groups in Data*, Wiley-Interscience.
- [69] Kemurdzhian, A.L., et al. (1989), A roving vehicle for studying the surface of Phobos (PROP), In V.M. Balebanov (ed.), *Instrumentation and Methods for Space Exploration*, Moscow (Russia), pp. 136–141, Nauka (in Russian).
- [70] Kinch, K.M., J. Sohl-Dickstein, J.F. Bell III, J.R. Johnson, W. Goetz, and G.A. Landis (2007), Dust deposition on the Mars Exploration Rover Panoramic Camera (Pancam) calibration targets, *J. Geophys. Res.*, 112, E06S03, doi:10.1029/2006JE002807.
- [71] Kirkland, L., et al. (2000), Spectral anomalies in the 11 and 12 micron region from Mariner 7 Mars spectrometer, *Journal of Geophysical Research*, 105 (E9) 22507-22516.
- [72] Klingelhöfer, G., et al. (2003), Athena MIMOS II Mössbauer spectrometer investigation, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8067, doi:10.1029/2003JE002138.
- [73] Klingelhöfer, G., J. Brückner, C. D'uston, R. Gellert, and R. Rieder. (2007), The Rosetta Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS), *Space Science Reviews* 128:1-4, 383-396.
- [74] Knauth, L.P., D.M. Burt, and K.H. Wohletz (2005), Impact origin of sediments at the Opportunity landing site on Mars, *Nature*, 438, 1123-1128.
- [75] Kocharov, G.E., and S.V. Viktorov (1974), Chemical composition of the moon's surface in the region of Lunokhod-2's operation, (*Akademiia Nauk SSSR, Doklady*, vol. 214, Jan. 1, 1974, p. 71-74.) *Soviet Physics - Doklady*, vol. 19, July 1974, p. 1, 2 (Translation).
- [76] Kolb, C., J.A. Martin-Fernandez, R. Abart, and H. Lammer, (2006), The chemical variability at the surface of Mars: Implication for sediment formation and rock weathering, *Icarus*, 183, 10–29, doi:10.1016/j.icarus.2006.01.020.
- [77] Le Bas, M.J., R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, and B. Zanettin (1986), A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram, *J. Petrol.*, 27, 745– 750.

- [78] Lenardic, A., F. Nimmo, and L. Moresi (2004), Growth of the hemispheric dichotomy and the cessation of plate tectonics on Mars, *J. Geophys. Res.*, 109, E02003, doi:10.1029/2003JE002172.
- [79] Lin, X., and W. Chameides (1991), Model studies of the impact of chemical inhomogeneity on SO₂ oxidation in warm stratiform clouds, *J. Atm. Chem.*, 13, 109-129.
- [80] Lodders, K. (1998), A survey of shergottite, nakhlite and chassigny meteorites whole-rock compositions, *Meteorit. Planet. Sci.* 33, A183–A190.
- [81] Madsen, M.B., et al. (2003), Magnetic Properties Experiments on the Mars Exploration Rover mission, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8069, doi:10.1029/2002JE002029.
- [82] Martel, L.M.V., Gray Iron Oxide in Meridiani, Mars, PSRD Discoveries, 13 Mar. 2003.
- [83] McCollom, T.M., and B.M. Hynek (2005), A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars, *Nature*, 438, 1129–1131, doi:10.1038/nature04390.
- [84] McCollom, T.M., and B.M. Hynek (2007), A Geochemical Model for Formation of Meridiani Planum Layered Sulfate Deposits by Volcanic Processes, Seventh International Conference on Mars, held July 9-13, 2007 in Pasadena, California, LPI Contribution No. 1353, p.3257.
- [85] McCoy, T.J., et al. (2007), Structure, Stratigraphy, and origin of Husband Hill, Columbia Hills, Gusev Crater, Mars, JGR-Planet (soumis en Novembre 2007).
- [86] McGill, G.E., and S.W. Squyres (1991), Origin of the Martian crustal dichotomy: Evaluating hypotheses. *Icarus* 93, pp. 386–393.
- [87] McLennan, S.M., et al. (2005), Provenance and diagenesis of the Burns formation, Meridiani Planum, Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240, 95–121.
- [88] McSween, H.Y. Jr. (1994), What we have learned about Mars from SNC meteorites, *Meteoritics* 29, 757–779.
- [89] McSween, H.Y. Jr., J.P. Greenwood, and A. Ghosh (1998), Rocks of andesitic composition at the Mars Pathfinder site: what do they mean?, 29th Annual Lunar and Planetary Science Conference (March 16-20, 1998), Houston, TX, abstract #1054.
- [90] McSween, H.Y. Jr., T.L. Grove, and M.B. Wyatt (2003), Constraints on the composition and petrogenesis of the Martian crust, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 5135, doi:10.1029/2003JE002175.
- [91] McSween, H.Y. Jr., et al. (2004), Basaltic Rocks Analyzed by the Spirit Rover in Gusev Crater, *Science* 305: 842-845, doi:10.1126/science.3050842
- [92] McSween, H.Y. Jr., et al. (2006a), Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S10, doi:10.1029/2005JE002477.
- [93] McSween, H.Y. Jr., et al. (2006b), Alkaline volcanic rocks from the Columbia Hills, Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, 111, E09S91, doi:10.1029/2006JE002698.

- [94] McSween, H.Y. Jr., et al. (2008), Mineralogy of volcanic rocks in Gusev crater, Mars: Reconciling Mössbauer, APXS, and Mini-TES spectra, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2007JE002970 (sous presse).
- [95] Meslin, P.Y., J.C. Sabroux, L. Berger, J.F. Pineau, and E. Chassefière (2006), Evidence of ²¹⁰Po on Martian dust at Meridiani Planum, *J. Geophys. Res.*, 111, E09012, doi:10.1029/2006JE002692.
- [96] Ming, D.W., et al. (2006), Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S12, doi:10.1029/2005JE002560.
- [97] Morris, R.V., et al. (2006a), Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Gusev crater, Mars: Spirit's journey through weakly altered olivine basalt on the plains and pervasively altered basalt in the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S13, doi:10.1029/2005JE002584.
- [98] Morris, R.V., et al. (2006b), Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S15, doi:10.1029/2006JE002791.
- [99] Murchie, S.L., et al. (2004), CRISM (compact reconnaissance imaging spectrometer for Mars) on MRO (Mars reconnaissance orbiter), *Proc. SPIE* 5660, 66–77.
- [100] Murtagh, F., and A. Heck, A. (1987), *Multivariate Data Analysis*, Dordrecht: Kluwer Academic.
- [101] Ness, N.F., M.H. Acuña, J. Connerney, P. Wasilewski, C. Mazelle, J. Sauvaud, D. Vignes, C. d'Uston, H. Rème, R. Lin, D.L. Mitchell, J. McFadden, D. Curtis, P. Cloutier, and S.J. Bauer (1999), MGS magnetic fields and electron reflectometer investigation: discovery of paleomagnetic fields due to crustal remanence, *Advances in Space Research*, Volume 23, Issue 11, p. 1879-1886.
- [102] Neukum, G., et al. (2004) Recent and episodic volcanic and glacial activity on Mars revealed by the High Resolution Stereo Camera. *Nature*, v. 432, p. 971-979.
- [103] Neukum, G., and S. van Gasselt (2006), Volcanic Fields at the Martian North Pole - Indications for Recent Activity, EPSC (European Planetary Science Congress), Berlin, Germany, Sept. 18th-22th 2006, p.621.
- [104] Nikolaeva, O.V., and A.M. Abdrakhimov (1999), Rocks of Andesitic Composition at the Mars Pathfinder Site Reveal Chemical Analogy with Subduction-related Andesites of Earth, 30th Annual Lunar and Planetary Science Conference (March 15-29, 1999), Houston, TX, abstract #1376.
- [105] Nimmo, F., and K. Tanaka (2005), Early crustal evolution of Mars, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 33, 133-161, doi: 10.1146/annurev.earth.33.092203.122637.
- [106] Okada, T., K. Shirai, Y. Yamamoto, T. Arai, and K. Ogawa (2006), X-ray Fluorescence Spectrometry of Asteroid Itokawa by Hayabusa, *Science* 312, 1338-1341, doi: 10.1126/science.1125731.
- [107] Perron, J.T., J.X. Mitrovica, M. Manga, I. Matsuyama, and M.A. Richards (2007), Evidence for an Ancient Martian Ocean in the Topography of Deformed Shorelines, *Nature*, 447, 840-843.

- [108] Pinet, P.C., V.V. Shevchenko, S.D. Chevrel, Y. Daydou, and C. Rosemberg (2000), Local and regional lunar regolith characteristics at Reiner Gamma Formation: Optical and spectroscopic properties from Clementine and Earth-based data, *J. Geophys. Res.*, 105(E4), 9457–9476.
- [109] Rieder, R., H. Wänke, T. Economou, and A. Turkevich (1997), Determination of the chemical composition of Martian soil and rocks: The alpha proton X ray spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 102(E2), 4027–4044.
- [110] Rieder, R., R. Gellert, J. Brückner, G. Klingelhöfer, G. Dreibus, A.S. Yen, and S.W. Squyres (2003), The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars Exploration Rovers, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8066, doi:10.1029/2003JE002150.
- [111] Rogers, A.D., and P.R. Christensen (2007), Surface mineralogy of Martian low-albedo regions from MGS-TES data: Implications for upper crustal evolution and surface alteration, *J. Geophys. Res.*, 112, E01003, doi:10.1029/2006JE002727.
- [112] Ruff, S.W., P.R. Christensen, D.L. Blaney, W.H. Farrand, J.R. Johnson, J.R. Michalski, J.E. Moersch, S.P. Wright, and S.W. Squyres (2006), The rocks of Gusev Crater as viewed by the Mini-TES instrument, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S18, doi:10.1029/2006JE002747.
- [113] Scott, D.H., and M. H. Carr (1978), Geological map of Mars, Misc. Invest. Ser. Map I-1083, U.S. Geol. Surv., Reston.
- [114] Schröder, C., et al. (2008), Meteorites on Mars observed with the Mars Exploration Rovers, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2007JE002990 (sous presse).
- [115] Seelos IV, F.P., et al. (2004), Mars Exploration Rover Panoramic Camera Multidimensional Analyses and Surface Spectral Variability, 35th Lunar and Planetary Science Conference (March 15-19, 2004), League City, Texas, abstract #2166.
- [116] Sievering H., M. Keywood, R. von Glasow, M. Harvey and J. Cainey (2006), SO₂ oxidation in Seasalt Aerosols: Enhanced NSS Production due to Biogenic Alkalinity and Aerosol Indirect Effect RF, *Eos Trans. AGU*, 87(36), Jt. Assem. Suppl., Abstract #A41H-06.
- [117] Squyres, S.W., et al. (2003), Athena Mars rover science investigation, *J. Geophys. Res.*, 108(E12), 8062, doi:10.1029/2003JE002121.
- [118] Squyres, S.W., et al. (2004a), The Spirit Rover's Athena science investigation at Gusev crater, Mars, *Science*, 305, 794–799, doi: 10.1126/science.3050794.
- [119] Squyres, S.W., et al. (2004b), The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars, *Science* 306: 1698-1703, doi: 10.1126/science.1106171.
- [120] Squyres, S.W., et al. (2006a), Rocks of the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S11, doi:10.1029/2005JE002562.
- [121] Squyres, S.W., et al. (2006b), Overview of the Opportunity Mars Exploration Rover Mission to Meridiani Planum: Eagle Crater to Purgatory Ripple, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S12, doi:10.1029/2006JE002771.
- [122] Squyres, S.W. et al. (2007), Pyroclastic Activity at Home Plate in Gusev Crater, Mars, *Science*, 316, 738-742, doi:10.1126/science.1139045.

- [123] Squyres, S.W., et al. (2008), Discovery of Silica-Rich Deposits on Mars by the Spirit Rover, *Science* (soumis en Janvier 2008).
- [124] Storrie-Lombardi, M.C., and M.R. Fisk, (2004), Evidence of biogenic alteration in sub-oceanic basalt glass: complexity image analysis, elemental abundance distributions, and Bayesian probabilistic classification, *Free-Space Laser Communications IV*.
- [125] Storrie-Lombardi, M.C., and R.B. Hoover, (2004), Fossil signatures using elemental abundance distributions and Bayesian probabilistic classification, *Free-Space Laser Communications IV*.
- [126] Surkov, I.A., L.P. Moskaleva, O.S. Manvelyan, and V.P. Khariukova (1980), Analysis of the gamma-radiation of Martian rocks on the basis of Mars 5 data, *Kosmich. Issled.* XVIII(4), 623–631.
- [127] Surkov, I.A., V.L. Barsukov, L.P. Moskalyova, V.P. Kharinkova, and S.E. Zaitseva (1989), Determination of the elemental composition of Martian rocks from Phobos 2, *Nature* 341, pp. 595–598.
- [128] Surkov, I.A. (1997), *Exploration of Terrestrial Planets from Spacecraft: Instrumentation, Investigation, Interpretation*, Chichester: John Wiley & Sons.
- [129] Surkov, I.A., and R.S. Kremnev (1998), Mars-96 Mission: Mars Exploration with the Use of Penetrators, *Planet. Space Sci.* 46(11/12), 1689–1696.
- [130] Tanaka, K.L. (1986), The stratigraphy of Mars. *Proceedings of the 17th Lunar and Planetary Science Conf., Part 1, Journal of Geophysical Research*, 91, supplement, E139-E158.
- [131] Tréguier, E., C. d'Uston, P. Pinet, G. Berger, M.J. Toplis, T.J. McCoy, R. Gellert, and J. Brückner (2008), Overview of Mars surface geochemical diversity through APXS data multidimensional analysis: first attempt at modelling rock alteration, *JGR-Planets* (soumis en Septembre 2007 ; révisé en Mars 2008).
- [132] Treiman A.H., J.D. Gleason, and D.D. Bogard (2000), The SNC meteorites are from Mars. *Planet. Space Sci.* 48, 1213–1230.
- [133] Trombka, J.I., et al. (2000), The Elemental Composition of Asteroid 433 Eros: Results of the NEAR-Shoemaker X-ray Spectrometer, *Science*, 289, 2101-2105.
- [134] Turkevich, A.L., E.J. Franzgrote, and J.H. Patterson (1969), Chemical Composition of the Lunar Surface in Mare Tranquillitatis, *Science* vol. 165, 277-279.
- [135] Vasavada, A. R., and the MSL Science Team (2007), NASA's 2009 Mars Science Laboratory: An Update, *Seventh International Conference on Mars*, held July 9-13, 2007 in Pasadena, California, LPI Contribution No. 1353, p.3031.
- [136] Wang, A., et al. (2007), Sulfate-rich soils exposed by Spirit rover at multiple locations in Gusev, VIIth International Conference on Mars, Abstract #3348.
- [137] Wang, A., et al. (2008), Light-Toned Salty Soils and Co-existing Si-rich Species Discovered by the Mars Exploration Rover Spirit in Columbia Hills, *JGR-Planets* (soumis en février 2008).

- [138] Wanke, H., G. Dreibus, E. Jagoutz, H. Palme, B. Spettel, and G. Weckwerth (1986), ALHA 77005 and on the Chemistry of the Shergotty Parent Body (Mars), *Lunar and Planetary Science XVII*, pp. 919-920.
- [139] Werner, S.C.; P. Kronberg, E. Hauber, M. Grott, B. Steinberger, T.H. Torsvik, and G. Neukum (2006), Ancient Tectonic and Volcanic Activity in the Tharsis Region, EPSC (European Planetary Science Congress), Berlin, Germany, Sept. 18th-22th 2006, p.390.
- [140] Withers, P., and G.A. Neumann (2001), Enigmatic northern plains of Mars, *Nature*, vol. 410, p. 651.
- [141] Wood, W.W., W.E. Sanford, and S. Frape (2005), Chemical openness and potential for misinterpretation of the solute environment of coastal sabkhat, *Chemical Geology*, 215(1-4), 361-372.
- [142] Yen, A.S., et al. (2005), An integrated view of the chemistry and mineralogy of Martian soils, *Nature*, 436, 49– 54, doi:10.1038/nature03637.
- [143] Yen, A.S., et al. (2006), Nickel on Mars: Constraints on meteoritic material at the surface, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S11, doi:10.1029/2006JE002797.
- [144] Zuber, M.T., et al. (2000), Internal structure and early thermal evolution of Mars from Mars Global Surveyor topography and gravity, *Science*, 287, 1788–1793.
- [145] Zuber, M.T. (2001), The crust and mantle of Mars, *Nature* 412, 220-227.

Liste des publications

■ Revues à comité de rédaction

Tréguier, E., d'Uston, C., Pinet, P., Berger, B., Toplis, M.J., McCoy, T.J., Gellert, R., and Brückner, J., Overview of Mars surface geochemical diversity through APXS data multidimensional analysis: first attempt at modelling rock alteration, JGR-Planets (soumis en Septembre 2007, révisé en Mars 2008, accepté en Août 2008).

McCoy, T.J., Sims, M., Crumpler, L.S., Schmidt, M., Tornabene, L., Soderblom, L.A., Cohen B., Blaney D., Squyres S. W., Arvidson R.E., Rice Jr., J.W., **Tréguier, E.**, d'Uston, C., Grant, J., McSween Jr., H.Y., and Haldemann, A., Structure, Stratigraphy, and origin of Husband Hill, Columbia Hills, Gusev Crater, Mars, JGR-Planets (soumis en Novembre 2007, révisé en Février 2008, accepté en Avril 2008, publié en Juin 2008).

Ming, D.W., Gellert, E., Morris R.V., Arvidson, R.E., Brückner, J., Clark, B.C., Cohen, B., d'Uston, C., Economou, T., Fleischer, I., Klingelhöfer, G., McCoy, T.J., Mittlefehldt, D., Schmidt, M., Schröder, C., Squyres, S.W., **Tréguier, E.**, Yen, A.S., Zipfel, J., and the Athena Science Team, Geochemical Properties of Rocks and Soils in Gusev crater, Mars: Results of the Alpha Particle X-ray Spectrometer from Cumberland Ridge to Home Plate, JGR-Planets (soumis en Mai 2008).

■ Actes de conférences

Tréguier, E., d'Uston, C., and Gellert, R., Principal Component Analysis of Geochemical Data at Gusev Crater, LPSC 2006 (Houston, USA), abstract #1956.

Tréguier, E., d'Uston C., Pinet P., et l'Athena Science Team, Analyse en Composantes Principales des données géochimiques de la mission Mars Exploration Rover, PNP 2006 (Nancy, France).

Tréguier, E., d'Uston C., Gasnault O., Pinet P., Toplis M.J., Gellert R., and the Athena Science team, Investigating geochemical relationships between Martian soils and rocks, LPSC 2007 (Houston, USA), abstract #1730.

Berger, G., **Tréguier, E.**, d'Uston, C., Pinet, P., and Toplis, M.J., SO₃-basalt interaction: a potential mechanism for alteration of the Martian surface, EMSEC 2007 (Noordwijk, the Netherlands), abstract #1117426.

Tréguier, E., d'Uston, C., Pinet, P., Brückner, J., Gellert, R., and the Athena Science Team, Diversity of surface rocks encountered along the traverses of Spirit and Opportunity, EMSEC 2007 (Noordwijk, the Netherlands), abstract #1118772.

McCoy, T.J., Sims, M., Crumpler, L.S., Cohen, B.A., Blaney, D.L., Schmidt, M., **Tréguier, E.**, d'Uston, C., Rice Jr., J.W., Tornabene, L., Squyres, S.W., Arvidson, E.R., and Haldemann, A., Structure and Origin of the Columbia Hills, Gusev Crater, Mars, DPS Meeting 2007 (Orlando, USA), abstract #14.02.

Brückner, J., Gellert, R., d'Uston, C., **Tréguier, E.**, Squyres, S.W., and the Athena Science Team, Chemical Composition of Meridiani Sediments: Traces of Aqueous Past on Martian Surface, AGU 2007 Fall Meeting (San Francisco, USA), abstract #P23A-1093.

Berger, G., **Tréguier, E.**, d'Uston, C., Pinet, P., and Toplis, M.J., The role of volcanic sour gas on the alteration of Martian basalt: Insights from geochemical modelling, LPSC 2008 (Houston, USA), abstract #1809.

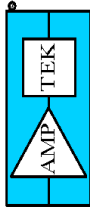
Annexes

Annexe 1

Tableau de Mendeleïev avec les énergies des principales émissions caractéristiques pour tous les éléments chimiques

[crédit : Amptek Inc.]

Amptek Inc.
14 DeAngelo Drive
Bedford, MA 01730 USA
Tele: +1 781-275-2242 Fax: +1 781-275-3470
e-mail: sales@amptek.com
www.amptek.com



Amptek K and L Emission Line Lookup Chart

Key to Energy Values in keV																	
XR-100CR / XR-100T-CdTe / GAMMA-8000 / X-123																	
X-Ray and Gamma Ray Detectors																	
H 1	Group VIII															He 2	
Ia																VIIa	
0.052 Li 3	0.110 Be 4																0.877 F 9
1.04 1.07 Na 11	1.25 1.30 Mg 12																2.82 2.82 Cl 17
3.31 3.59 K 19	3.89 4.01 Ca 20	4.09 4.46 Sc 21	4.51 4.93 Ti 22	4.95 5.43 V 23	5.41 5.95 Cr 24	5.90 6.49 Mn 25	6.40 7.06 Fe 26	6.93 7.65 Co 27	7.48 8.26 Ni 28	8.05 8.90 Cu 29	8.64 9.57 Zn 30	9.25 10.26 Ga 31	9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35	12.65 14.11 Kr 36
13.39 14.96 Rb 37	14.16 15.83 Sr 38	14.96 16.74 Y 39	15.77 17.67 Zr 40	16.61 18.62 Nb 41	17.48 19.61 Mo 42	18.41 19.61 Tc 43	19.26 21.66 Ru 44	20.21 22.72 Rh 45	21.18 23.62 Pd 46	22.16 24.94 Ag 47	23.17 26.09 Cd 48	24.21 27.27 In 49	25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53	29.80 33.64 Xe 54
30.97 34.98 Cs 55	32.19 36.38 Ba 56	57 - 71	57 72 Hf 73	57 72 Ta 74	59 63 67 W 75	61 63 69 Re 76	62 69 71 Os 77	64 69 73 Ir 78	66 62 75 Pt 79	68 79 Au 80	70 82 Hg 81	72 86 Tl 82	74 98 Pb 83	77 10 87 Bi 84	79 30 88 Po 85	81 53 At 86	83 86 Rn 87
86 12 97 48 Fr 87	88 46 100 14 Ra 88	90 99 Ac 89	90 99 Th 90	91 92 Pa 91	92 93 U 92	93 94 Np 93	94 95 Pu 94	95 96 Am 95	96 97 Cm 96	97 98 Bk 97	98 99 Cf 98	99 100 Es 99	100 101 Fm 100	101 102 Md 101	102 103 No 102	103 103 Lr 103	Actinides 89-103
12.03 14.77 Lanthanides 57-71	33.44 37.80 La 57	34.72 39.28 Ce 58	35.90 40.75 Pr 59	36.02 40.75 Nd 60	37.36 42.27 Pm 61	38.65 43.96 Sm 62	40.12 45.40 Eu 63	41.53 47.03 Gd 64	42.93 48.72 Tb 65	44.47 50.38 Dy 66	45.99 52.18 Ho 67	47.53 53.93 Er 68	49.10 55.69 Tm 69	50.73 57.58 Yb 70	52.36 59.35 Lu 71	54.06 61.28 7.65 8.71	Uranium - U 92 (18.7) Neptunium - Np 93 (18.6) Plutonium - Pu 94 (18.6) Americium - Am 95 (18.6) Curium - Cm 96 (18.6) Berkelium - Bk 97 (18.6) Californium - Cf 98 (18.6) Einsteinium - Es 99 (18.6) Fermium - Fm 100 (18.6) Mendelevium - Md 101 (18.6) Nobelium - No 102 (18.6) Lawrencium - Lr 103 (18.6) Rutherfordium - Rf 104 (18.6) Dubnium - Db 105 (18.6) Seaborgium - Sg 106 (18.6) Bohrium - Bh 107 (18.6) Hassium - Hs 108 (18.6) Meitnerium - Mt 109 (18.6) Darmstadtium - Ds 110 (18.6) Roentgenium - Rg 111 (18.6) Copernicium - Cn 112 (18.6) Nihonium - Nh 113 (18.6) Flerovium - Fl 114 (18.6) Moscovium - Mc 115 (18.6) Livermorium - Lv 116 (18.6) Tennessine - Ts 117 (18.6) Oganesson - Og 118 (18.6)

Annexe 2

Publication principale

Tréguier, E., d'Uston, C., Pinet, P., Berger, B., Toplis, M.J., McCoy, T.J., Gellert, R., Brückner, J.,
Overview of Mars surface geochemical diversity through APXS data multidimensional analysis:
first attempt at modelling rock alteration, JGR-Planets.
(soumis en Septembre 2007, révisé en Mars 2008, accepté en Août 2008)

**Overview of Mars surface geochemical diversity through APXS data
multidimensional analysis: first attempt at modeling rock alteration**

Erwan Tréguier¹, Claude d'Uston¹, Patrick C. Pinet², Gilles Berger³, Michael J. Toplis²,
Timothy J. McCoy⁴, Ralf Gellert⁵, Johannes Brückner⁶.

¹ Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements, OMP / CNRS / Toulouse III University,
Toulouse, France.

² Dynamique Terrestre et Planétaire, OMP / CNRS / Toulouse III University, Toulouse,
France.

³ Laboratoire d'étude des Mécanismes de Transfert en Géologie, OMP / CNRS / Toulouse
III University, Toulouse, France.

⁴ Department of Mineral Sciences, National Museum of Natural History, Smithsonian
Institution, Washington, DC, USA.

⁵ Department of Physics, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada.

⁶ Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany.

Submitted to JGR-Planets: Friday, 28 September 2007

Revised version: Thursday, 6 March 2008

Final version: Monday, 14 July 2008

Abstract

Principal component analysis and a hierarchical clustering method have been employed to describe and quantify the compositional variability of Martian rocks and soils measured by the Alpha Particle X-ray Spectrometers onboard the Mars Exploration Rovers. A robust classification of samples emerges which defines distinct rock classes and sheds light on the petrogenetic relationships between rocks. This is particularly useful in the case of rocks from Gusev crater, where significant chemical diversity is observed. This approach also highlights that compositional variability of rocks at Meridiani is dominated by variations in sulfur content, the relative proportions of other elements remaining approximately constant. For soils, variations in Fe concentration dominate due to the presence of hematite-rich "berry"-bearing samples. Based upon this observation a simple geochemical model of acid fog alteration of Martian basalts has been tested, assuming either equivalent alteration of all phases, or preferential alteration of certain phases (thus taking into account kinetic considerations). The results show that for certain ranges of $\text{SO}_3/\text{basalt}$ many of the compositional and mineralogical features measured at both sites may be explained. The secondary mineralogy and bulk rock compositions predicted by the model are broadly consistent with rock and soil compositions from Gusev and Meridiani, especially if the role of brine circulation and evaporation are considered. Although agreement is not perfect, comparison of observations and models argues in favor of variable interaction of the Martian surface with sour gas, explaining the high local abundance of sulfates, for example.

1. Introduction

Since January 2004, the twin rovers Spirit and Opportunity of the Mars Exploration Rover (MER) mission have been investigating their respective landing sites at Gusev Crater and Meridiani Planum thanks to the Athena Science Payload [Squyres *et al.*, 2003]. This scientific payload includes the Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) [Rieder *et al.*, 2003] whose role is to determine the elemental composition of the material found at the Martian surface. Due to their intrinsic mobility and their extraordinary longevity, Spirit and Opportunity have been able to reach distances several kilometers from their landing sites. Along the way, the complementary suite of instruments onboard the two rovers has characterized diverse geological sites [Arvidson *et al.*, 2006a; Squyres *et al.*, 2006a, 2006b], leading to an enormous increase in our knowledge and understanding of the Martian surface. After 1260 sols, the two APXS instruments have analyzed approximately 300 soils and rocks (Table 1). Chemical composition data are found in Gellert *et al.*, 2004, Rieder *et al.*, 2004, Brückner *et al.*, 2006, Gellert *et al.*, 2006. It is the aim of the work presented here to extend our understanding of the geochemical relationships among these samples using numerical multidimensional analysis techniques such as Principal Component Analysis (PCA) [Murtagh and Heck, 1987]. The unsupervised classification successfully performed on abraded rocks of Gusev [Tréguier *et al.*, 2006] is extended here to other types of samples at both sites, including the most recent data. The results of the PCA on several subsets of samples are also analysed using a hierarchical clustering method [Kaufman and Rousseeuw, 1990] in order to define statistically significant clusters. First of all, the whole dataset is considered in order to provide an overview of the global geochemical diversity observed by the rovers, before focusing on each individual landing site. Although PCA is a purely statistical method, the

results obtained highlight geochemical trends which may be interpreted in terms of the physical and chemical processes responsible for the creation of compositional diversity. With this idea in mind, the PC analyses have been combined with available mineralogical data and the results of numerical simulations of basalt alteration. In this way it is possible to constrain the conditions prevailing during interaction between pristine magmatic rocks and the Martian atmosphere.

2. Dataset and multidimensional method

2.1. The APXS dataset

Table 1 presents the number of APXS measurements, sorted by kind of target, for each landing site (note that this list includes neither calibration nor magnet measurements). The samples have been arranged in 8 different categories: 4 for the rocks and 4 for the soils. Thanks to the Rock Abrasion Tool (RAT) it is not only possible to measure undisturbed rock surfaces (RU) as was the case for Mars Pathfinder, but also brushed (RB) and abraded (RR) surfaces [Gorevan *et al.*, 2003]. An additional category, including only one sample at the present time, is RAT fines (RF). The samples listed as soils are loose, unconsolidated materials that can be distinguished from rocks, bedrock, or strongly cohesive sediments [Squyres *et al.*, 2004]. The soils are divided into the categories, undisturbed soils (SU), disturbed soils (SD), trenches (ST) and soil clods (SC). A total of 298 samples have been analyzed until sol 1260 (for both rovers).

The APXS instrument usually gives estimates of the weight abundances of 16 chemical elements: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn and Br. Although some other trace elements are occasionally detected (Co, Cu, Ga, Ge, Rb, Sr, Y,

Ba and Pb) [Yen *et al.*, 2006], they are not considered in our study. For each measured element i , accuracy depends only on the instrument and is defined by a standard deviation λ_i . Precision is specific to each single measurement j and is defined by a standard deviation $\mu_{i,j}$. Thus the total uncertainty, for each element i and each measurement j , is defined by a standard deviation $\sigma_{i,j}$, being the quadratic sum of accuracy and precision:

$$\sigma_{i,j} = \sqrt{\lambda_i^2 + \mu_{i,j}^2} \quad (1)$$

Before using a multidimensional method for analyzing the data, we have checked that the coefficient of variation (the ratio between the standard deviation and the mean value) for the abundances of a given element is greater than the average relative uncertainty for this element. This was checked for the different subsets of APXS data on which a PCA was performed. This test was always successful with the single exception of the subset of Meridiani RAT-abraded (RATed) samples. In this case, 4 elements failed: P, K, Cr and Fe (Table 2), and for this subset of data only, these 4 elements were not taken into consideration for the PCA analysis.

The iron-nickel meteorite Heat Shield Rock (HSR) encountered by Opportunity was systematically removed from the dataset as its composition is highly distinct from all other samples. This choice is more than justified given that this rock is clearly of non-Martian provenance, and not representative of the geological context [Arvidson *et al.*, 2005]. Note that the names of rocks and soils used here have been given by the Athena Science Team but are not officially recognized by the International Astronomical Union.

2.2. The principle of Principal Component Analysis (PCA)

Even if PCA is a common tool for investigating multidimensional data, for instance in planetary remote sensing observations [e.g., *Pinet et al.*, 2000; *Chevrel et al.*, 2002], it is not frequently applied to data sets of the chemical composition of solid samples, even on Earth. Nevertheless this technique was recently chosen to identify geobiological signatures in terrestrial samples [*Storrie-Lombardi and Fisk*, 2004; *Storrie-Lombardi and Hoover*, 2004] and for investigating the chemical variability among early data of the MER mission [*Kolb et al.*, 2006]. Note that another multidimensional method, correspondence analysis, was also employed using both APXS and Mössbauer data from the MER rovers [*Arvidson et al.*, 2006a, 2006b].

PCA is a mathematical technique that reduces the dimensionality of a complex system of correlations into a smaller number of dimensions accounting for a maximum of the data variance. It transforms a number of potentially correlated variables (here: the elemental abundances) into a smaller number of uncorrelated variables: the Principal Components (PC). The first PC accounts for as much of the data variance as possible and each successive component accounts for as much of the remaining variance as possible. A change of reference frame is then performed (from the initial basis of elemental or oxide concentrations to the new basis of the PC), which allows the data to be studied in the new component space. The PCA can be performed either on raw data or on standardized data (mean = 0 and standard deviation = 1), the second option placing greater weight on relative *variations* in concentration, rather than absolute values of abundance. The data may then be plotted in the new PC-space, on axes which highlight the compositional variance in a way which is not necessarily apparent on simpler elemental or oxide variation diagrams. In order to assess the significance of the results, uncertainties in the

new reference frame are estimated as explained in section 2.3.

2.3. Uncertainties in Principal Component space

Assuming that the total uncertainties $\sigma_{i,j}$ (see §2.1), for the different chemical elements, are independent of each other, the law of propagation of errors can be applied for computing the uncertainties in the new space of the principal components, for each measurement j :

$$\sigma_{i,j_{new}}^2 = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_{i_{new}}}{\partial x_{k_{old}}} \right)^2 \cdot \sigma_{k,j_{old}}^2 \quad (2)$$

where

n is the number of considered elements,

$\sigma_{k,j_{old}}$ is the total uncertainty for the k -th chemical element,

$\sigma_{i,j_{new}}$ is the propagated uncertainty on the i -th principal axis,

$\frac{\partial x_{i_{new}}}{\partial x_{k_{old}}}$ designates the partial derivative of the coordinate on the i -th principal axis for the

k -th initial variable (the abundances for the k -th element of our list) and evaluated for the considered point of measurement.

As the studied case is linear, these derivatives $\frac{\partial x_{i_{new}}}{\partial x_{k_{old}}}$ are constant, having the value of the coefficients $a_{i,k}$ of the inverse transformation matrix of the PCA and consequently do not depend on the relative abundances of the considered measurement j . The propagated uncertainty is thus given by:

$$\sigma_{i,j_{new}} = \sqrt{\sum_{k=1}^n a_{i,k}^2 \cdot \sigma_{k,j_{old}}^2} \quad (3)$$

2.4. Classification of samples by hierarchical clustering

Once the PCA has been performed, further mathematical tools may be used to classify samples into statistically meaningful clusters (e.g. hierarchical clustering [Kaufman and Rousseeuw, 1990]). Classification of samples into clusters is of interest as groups defined in this way may potentially shed light on the petrogenetic relationships between the measured samples. From a mathematical point of view, it is important to consider and to distinguish the distance between points and the distance between clusters in the relevant PC space. The *point to point* distance used is the Euclidian distance in the PC-space (taking all the n principal components into account):

$$d(X, Y) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (y_{k_{new}} - x_{k_{new}})^2} \quad (4)$$

and the *cluster to cluster* distance used is the *average linkage clustering* distance (the mean distance between the points of each cluster):

$$d(A, B) = \frac{1}{card(A) \cdot card(B)} \sum_{(X, Y) \in A \times B} d(X, Y) \quad (5)$$

The result of the hierarchical clustering is usually presented in the form of a dendrogram (Figures 2, 3a-c, 5) with the *cluster to cluster* distance on the x-axis. An important feature of this representation is the line that allows definition of distinct clusters (the phenon line). This line must be placed at a distance sufficiently large to avoid defining spurious clusters caused by simple measurement errors. For this purpose, the maximum norm of the propagated error for each measurement among the subset of samples used for the hierarchical clustering is taken as a minimum limit. The line marking the maximum error norm and the phenon line used for defining the clusters are both represented on each dendrogram (Figures 2, 3a-c, 5).

3. Results of the multidimensional analysis

The statistical method presented here is independent of considerations of the mineralogy or geological context of the samples. In this respect the PCA may be used to provide independent confirmation of the definition of groups of samples based upon geologic or petrographic criteria. Furthermore, the PCA may highlight geochemical trends not immediately obvious in more simple representations, providing potential insight into the origin and history of the analyzed rocks, and the geological history of the Martian surface in general, as discussed below.

3.1. Global geochemical diversity considering both Gusev and Meridiani

In order to provide an overview of the global chemical diversity observed by the two rovers, a PCA has been performed on all the APXS samples (rock and soil measurements,

except HSR) at both sites, and considering all 16 chemical elements with their standardized abundances (see §2.2). The simultaneous consideration of data from both sites is of interest as in this way it may be assessed to what extent the rocks at the two landing sites are similar, and answer questions such as whether chemical alteration of basaltic precursors takes place in similar or distinct ways in different places.

Table 3 shows how much of the variance is accounted for by each Principal Component and Figure 1 shows data in the PC1 vs. PC2 plane. Note that this is a projection onto a plane representing 38 % of total data variance: points plotting close to each other do not fully guarantee that they are geochemically similar, but points plotting far from each other guarantee that they are geochemically different. Nevertheless, Figure 1 clearly reveals a weaker chemical diversity among the soils than among the rocks. This observation is valid for the 6 first PC (not represented here), that are accounting for 74% of total data variance (Table3). This is in agreement with the fact that the main constituents of the soils are very similar at the different landing sites on Mars: a bright dust component, that represents a global unit homogenized by Aeolian activity, and dark basaltic soil deposits, that could represent another global unit or be derived from similar basaltic rocks [Yen *et al.*, 2005]. Several Gusev soil samples are an exception to this rule. Most of them, like Paso Robles and Dead Sea (Figure 1), are some of the sulfate-rich soils listed by Wang *et al.* [2007]. Their origin remains uncertain but precipitations of salt-rich fluids, fumarolic processes and Aeolian processes are among the current hypotheses. Gertrude Weise, another soil sample measured recently, also appears to be very different from the majority of the soils, due to its very high concentration in silicon.

Among rock samples, most end-members on Figure 1 are either RATed surfaces or brushed/undisturbed surfaces encountered at Gusev after Spirit's RAT was worn out. This

happened after ~15 abrasions, the last one being for sol 416 (Watchtower), while Opportunity's RAT is still in working order, but has been used sparingly in recent times in anticipation of exploration of Victoria Crater. For Gusev data acquired prior to sol 416, the measurements made on undisturbed rock surfaces (samples covered by dust) show less compositional scatter than measurements made on surfaces abraded by the RAT, for which the dust layer has been removed. As the APXS measurement probes the surface with a depth of analysis of only several tenths of a micron (the exact distance varying with atomic number), this observation may be due to the homogenizing effect of the dust and is in agreement with the idea of a globally mixed Martian dust reservoir [Greeley *et al.*, 2006]. This effect would probably be even more obvious on Figure 1 if more data on RATED surfaces were available. These observations confirm the interest of the RAT for exposing the fresh surface of the rocks, providing a much clearer picture of the true compositional diversity of Martian rocks.

Subsequently to the PCA, we performed a hierarchical clustering on the subset of RATED samples. The resulting dendrogram is shown on Figure 2 (when several RATED measurements are available for different targets on the same rock, they are numbered with a superscript). This allowed us to define 7 clusters: 5 clusters containing only Gusev samples and 2 clusters containing exclusively Meridiani samples (Figure 1).

For the Gusev samples, it is of note that Spirit crossed basaltic plains before reaching and successfully climbing some hills named Columbia Hills [Arvidson *et al.*, 2006a]. The 5 Gusev clusters correspond to the 5 sets of rocks already identified by Tréguier *et al.* [2006], which were found to be in good agreement with previous classifications of these rocks based upon observations from various instruments of the Athena scientific payload, and interpreted to reflect different geological units [Squyres *et al.*, 2006a; Arvidson *et al.*,

2006a; *Ming et al.*, 2006]. In the next part of this paper, we will use the term "cluster" when referring to sets of samples identified thanks to the hierarchical clustering and the term "class" when referring to sets of rocks determined by *Squyres et al.* [2006a], *Arvidson et al.* [2006a], and *Ming et al.* [2006]. We summarize here the coherence of our clusters with the geologically defined classes.

The basaltic rocks of the plains (Adirondack Class rocks) have been described to be rather homogeneous in composition, showing much less geochemical diversity than rocks encountered in the Columbia hills. This is confirmed by our analysis, for which the basaltic rocks form a clearly distinct cluster (cluster E on Figures 1 and 2). These olivine-rich basalts, encountered in the plains of Gusev, are similar to certain Martian meteorites (olivine-phyric Shergottites) [*McSween et al.*, 2006a]. This can be seen on Figure 1, where the composition of the olivine-phyric Shergottite EET79001 (lithology B), taken from *Lodders* [1998], has been converted into the PC-space (without being used for the definition of the Principal Components) and plotted in the PC1 vs. PC2 plane. EET79001 is also very similar to a singular rock in Meridiani, called Bounce, as described below. Geologically it has been suggested that the rocks of the plains are relatively unaltered basalts, while the rocks of the Columbia Hills are generally accepted to have a more complex geological history [*Squyres et al.*, 2006a]. For the latter, our clusters also reproduce previously defined classes, and our analysis can be used to highlight the geochemical features which distinguish each cluster/class. Clovis Class rocks (cluster G) were encountered at West Spur. They show enrichments in sulfur, chlorine and bromine, and have been previously described to contain weak olivine content [*Morris et al.*, 2006a]. They have been interpreted to be impact ejecta or tephra having undergone some aqueous alteration [*Squyres et al.*, 2006a]. Wishstone Class rocks (cluster B) are enriched in

phosphorus and titanium and have been suggested to be relatively unaltered pyroclastic deposits. They could have been formed by fractionation of primitive oxidized basaltic magma similar to the rocks of Adirondack Class [McSween *et al.*, 2006b]. Peace Class (C) is the class of rocks with the highest sulfur content encountered so far at Gusev and appears to consist of two main components: an ultramafic sandstone cemented by sulfate-rich materials [Squyres *et al.*, 2006a]. Watchtower Class rocks (A) could be impact ejecta genetically related to the Wishstone Class (B) and aqueously altered. They appear to be an intermediate mixture between Wishstone Class rocks and another chemical component, not yet represented by any lithology encountered by the MER rover [Hurowitz *et al.*, 2006]. It should be recalled that in this analysis we have only considered rocks for which a RATED sample is available. This has the consequence that other rock classes previously defined in the literature, for instance, Backstay Class [Squyres *et al.*, 2006a] is not considered here but will be mentioned later, when analyses of brushed and undisturbed rock samples are considered.

One of the Meridiani clusters consists of the lone rock sample Bounce Rock (D) while the other consists of all the other RATED rocks (F), which appear to be relatively homogeneous in composition. As shown in Figure 1, chemical variability among Meridiani samples is overshadowed by that observed at Gusev. Nevertheless chemical trends exist for Meridiani samples, and these will be highlighted by analyzing APXS data from Opportunity separately (see §3.3). Bounce Rock (D) is a basaltic rock close both in chemistry and mineralogy to the Shergottite EET79001 (Figure 1). It was encountered by Opportunity in the sedimentary context of Meridiani Planum but is not locally derived [Squyres *et al.*, 2006b]. Indeed, it appears to be singular in our analysis and its closest neighbor among the other clusters is cluster E (Figure 1), that containing the basaltic rocks

from the Gusev plains (Adirondack Class). Along with Adirondack, Peace and Wishstone Classes, the Meridiani sedimentary rocks appear to be an end-member among the combined data base of RATED samples from both sites.

3.2. Gusev Crater

It has just been demonstrated that the PCA analysis allows unambiguous definition of clusters among RATED rocks. It is tempting, therefore, to extend this analysis to brushed and undisturbed rock samples, especially in light of the fact that only few rocks among all those encountered by Spirit in the Columbia Hills were RATED (the category of samples “RAT fines” is not mentioned here as only one measurement of this type is available). However, care must be taken, as PCA and hierarchical clustering using all rock samples regardless of their RATED, brushed or undisturbed nature may lead to erroneous conclusions. This is because of the homogenizing effect of a dust layer - and to a lesser extent of rinds - on rock compositions, as already mentioned in §3.1. A RATED sample of a rock X could, for instance, appear compositionally dissimilar to the undisturbed sample of the same rock X but similar to an undisturbed sample of another rock Y. Such cases would lead to the definition of incoherent or meaningless clusters.

In order to extend the analysis while considering these limitations we performed three separate analyses (i.e. a PCA followed by a hierarchical clustering) for three subsets of Gusev samples, each corresponding to a different type of rock (RR, RB, RU; Table 1). On the one hand, this *user intervention* could be considered as a limit to our “independent” classification method, but it appeared to be the best way to deal with the fact that we have three distinct types of rock surfaces in our dataset. As in the previous analysis, the 16

chemical elements are used with their standardized abundances. The resulting dendrograms (one for each analysis) are shown in Figures 3a-c, and the clustering results are compared in Table 4. When several measurements of the same type are available for the same rock, they are numbered with an superscript. For reasons of clarity, the analyses concerning RATED, brushed and undisturbed rocks will be named RR, RB and RU respectively. In addition to the nomenclature already used in §3.1 (terms "cluster" and "class"), the expression "Clustering Derived classes" (CD-classes) will be used when referring to the classes of rocks determined in the present study on the basis of the RR, RB and RU analyses. Because of the potential effects of dust or rinds on rock compositions that can occur in the RB and RU analyses, the RR analysis will be used as the reference frame for our classification of other samples. Then brushed rocks will be considered, followed by undisturbed rocks.

Unsurprisingly, the analysis performed exclusively on Gusev RATED rocks yields the same 5 clusters (A, B, C, D and E on Figure 3a and Table 4) as the global analysis which also included Meridiani samples (Figure 2). There is a perfect correspondence between the clusters determined in the RR analysis and the classes of rocks from *Squyres et al.* [2006a]: all the rocks whose samples belong to a cluster also belong to the class corresponding to this cluster.

Figure 3b shows that the RB analysis is coherent with that of the RR. Due to the presence of brushed rocks for which a RATED sample was also available, it is easy to identify the 5 CD-classes mentioned above: Adirondack (cluster G on Figure 3b and Table 4), Peace (S), Wishstone (M), Watchtower (N) and Clovis, the latter being divided into 2 clusters (D and E). According to the dendrogram, clusters M and N appear to form a "supercluster" which supports a petrogenetic link between Wishstone and Watchtower

Classes. Note that the only brushed Mazatzal measurement is one of several samples defining lone-sample clusters (J), while the Mazatzal RATED measurement belonged to the Adirondack cluster of plain basalts according to the RR analysis. This may be due to the presence of a compositionally distinct alteration rind on this rock as can be seen on color images of Mazatzal's surface [Squyres *et al.*, 2004, plate 13]. In addition, other clusters are observed, containing rocks for which no RATED sample was available. With the exception of the Backstay CD-class (L) that was available at the time of the previous studies of the Columbia Hills (its brushed sample was analyzed on sol 511) [Squyres *et al.*, 2006a; Arvidson *et al.*, 2006a; Ming *et al.*, 2006], these clusters correspond to new CD-classes of rocks among the recent data. Backstay had been already identified as a relatively unaltered basalt/trachybasalt [Squyres *et al.*, 2006a] that could have formed during fractional crystallization of Adirondack-Class magmas, as Wishstone Class rock [McSween *et al.*, 2006b]. It is of note that few of the additional clusters contain more than one sample: Bourgeoisie/Descartes (C), Seminole (Q), Algonquin/Comanche (U), Home Plate (H) and Montalva (P). Bourgeoisie and Descartes both have a relatively high potassium content compared to most of the other rocks, although the origin of this feature is not yet clearly determined. Seminole could be an intermediate sample in a mafic-ultramafic magmatic sequence going from Larry's Bench to Algonquin and Comanche [Mittlefehldt *et al.*, 2006]. Indeed, the Seminole and the Algonquin/Comanche clusters appear relatively close in chemical composition (Q and U on Figure 3b). Both are geochemically similar to Peace CD-class rocks (S) and one of the two Comanche samples is even in the Peace CD-class cluster. This leads us to think that Seminole or Algonquin/Comanche could represent the ultramafic component which is mixed with sulfate-rich materials in Peace CD-class rocks. This is consistent with the structural

interpretation of *McCoy et al.* [2007], suggesting that the rocks of Peace, Algonquin and Seminole CD-classes all belong to the same stratigraphic unit.

Home Plate is a subcircular plateau, ~90 m large and ~3 m high, located within the Inner Basin of the Columbia Hills. It is made of layered bedrock probably resulting from volcanic interactions with water or ice [*Squyres et al.*, 2007; *Crumpler et al.*, 2007]. The three brushed samples analyzed at Home Plate before sol 1260 belong to the same cluster (H). Both brushed samples analyzed on the rock Montalva form another cluster (P). Montalva was encountered near Home Plate and has the highest K content measured yet (until sol 1260). It seems to be an ultramafic rock like Torquas, whose brushed measurement defines a lone sample cluster (O). Torquas is located only a few meters away from Montalva and is similar in chemical composition, but possibly slightly more altered.

Figure 3c shows that the RU analysis is also consistent with the RB and RR analyses although some minor differences appear, due to the effect of the dust layer. Adirondack Class rocks still form a distinct cluster (cluster F on Figure 3c and Table 4). Rocks from Watchtower and Wishstone Classes belong to the same cluster (D). This is probably due, in part, to the homogenizing effect of the dust on the composition but it also reinforces the hypothesis of a petrogenetic link between those two classes. The two undisturbed measurements available for Mazatzal do not belong to the same cluster as other Adirondack Class samples (cluster F), which is not surprising in light of the rind effect described above for the RB analysis. They appear instead in one of the two Clovis clusters (I). Indeed, as in the RB analysis (Figure 3b), Clovis Class rocks are divided into two clusters (I and J on Figure 3c and Table 4), one of them contains the undisturbed samples of Bourgeoisie and Descartes (I). Although Bourgeoisie and Descartes fall in the Clovis cluster in this RU analysis, the fact that they are classified in the same cluster in both the

RB and the RU analyses is in agreement with the definition of another CD-class: Descartes CD-class. On the other hand, it is debatable if Pot of Gold is a subclass of Clovis CD-class or not, as stated by *Squyres et al.* [2006a]. This is visible on the dendrogram of Figure 3c, as moving the phenon line slightly could lead to the definition of two subclusters within cluster I, one containing similar rocks like Pot Of Gold, Breadbox and String of Pearls (along with the two undisturbed measurements of Mazatzal). These rocks also share some common characteristics such as a high hematite content [*Morris et al.*, 2006a] and a very irregular morphology [*Squyres et al.*, 2006a]. In the RU analysis, the Peace and Home Plate samples belong to the same cluster (H), with the exception of Fuzzy Smith, a small rock encountered around Home Plate, defining a lone-sample cluster (M). Fuzzy Smith is a ~ 10 cm irregularly shaped rock chemically very different from any other sample, notably with one of the highest Si contents measured at Gusev [*Squyres et al.*, 2007], and which may also contain Fe-sulfide [*Morris et al.*, 2007]. Both measurements performed on the rock Assemblée also define a cluster (A), certainly due to the high chromium content. Graham Land/Riquelme/Madeleine, Irvine/Esperanza and Innocent are the other clusters containing more than one sample (respectively L, E and O). Irvine CD-class rocks, Irvine and Esperanza, are vesicular basalts [*Crumpler et al.*, 2007]. Irvine was encountered close to the top of the Columbia Hills (Figure 4) while Esperanza was found on Low Ridge. As the rocks of Wishstone and Backstay Classes, Irvine may have formed by fractionation of Adirondack Class magmas [*McSween et al.*, 2006b]. The rocks of the Graham Land cluster (L) were encountered close to Home Plate and are probably ultramafic.

The most significant CD-classes of rocks are indicated in the last column of Table 4, based on the results of the clustering for all three analyses. Figure 4 shows the location of

the samples on the Gusev map with a color/symbol code indicating to which CD-class they belong. Some samples that define lone sample clusters in the RU and the RB analyses have not been mentioned here; there is no striking evidence that they belong to any of the previous CD-classes, but at the present time it is not clear whether it is justified or not to define new CD-classes of rocks especially for them (Table 4). While the Adirondack Class contains all the rocks of the basaltic plains, most of the CD-classes of rocks encountered in the Columbia Hills are confined to relatively restricted geographical areas. This remark is also valid for Clovis Class, the class of rocks containing the highest number of samples. Only two of the CD-classes of rocks determined contain samples separated by more than 100 meters (Watchtower and Irvine CD-classes on Figure 4), although it should be borne in mind that to some extent this observation may be related to the way in which the rovers perform their sampling (generally along linear traverses). Watchtower CD-class rocks are found at two distinct locations: the samples on Cumberland Ridge, already identified as Watchtower Class rocks by *Squyres et al.* [2006a], and two undisturbed measurements of the rock Hillary, encountered later in the traverse, close to the summit of Husband Hill. This occurrence of Watchtower CD-Class rocks at two distinct locations is consistent with the stratigraphy proposed by *McCoy et al.* [2007] that places them within the same unit based on the strikes and dips derived from imagery.

3.3. Meridiani Planum

Meridiani data have been studied using two independent analyses: the first uses standardized data, and will show the coherence between the compositional variations among RATED rocks and their geographical distribution. The second was performed using

non-standardized data (see §2.2), an analysis that highlights the role of major elements, and which provides insight into the petrogenetic interpretation of compositional variations.

A PCA has been performed exclusively on Meridiani RATED rocks considering standardized abundances of all 16 chemical elements, followed by hierarchical clustering. This analysis leads to the definition of 6 clusters (Figure 5) that show an excellent correlation with the spatial distribution of the samples (Figure 6). As in the global analysis (Figure 2) Bounce Rock defines a lone-sample cluster (A) due to its basaltic nature. The samples encountered before reaching the Heat Shield belong to 2 groups: cluster B contains the samples measured in the deepest layers of outcrops in Endurance crater as well as displaced rocks at the bottom of this crater, and cluster C contains the samples measured in the upper layers of Endurance crater, in Eagle crater and between these two craters. This distribution is in excellent agreement with the scenarios proposed for explaining the observed stratigraphy, as the elevation limit between clusters B and C is the Whatanga contact that separates the middle and upper Burns units [McLennan *et al.*, 2005; Grotzinger *et al.*, 2005]. The two RATED sample measurements available so far in the surroundings of Victoria Crater, Cha and Baltra, both define lone-sample clusters (E and F on Figure 5). All the remaining RATED samples, measured during the drive from Endurance to Victoria, plot in cluster D. This good agreement between compositional variations and locality shows that, despite the relatively weak chemical variability among Meridiani sedimentary rocks, chemistry and possibly geological context vary systematically along Opportunity's traverse.

A second PCA has been performed on all the APXS samples (rock and soil measurements, excepted HSR) at Meridiani, considering all 16 chemical elements with their real (non-standardized) weight abundances, extending the work of Tréguier *et al.*

[2007]. Table 5 shows how much of the variance is accounted for by each Principal Component. In this analysis, dominated by the major elements Fe, S, Si, Ca and Al, the first two principal components account for ~92% of the total variance. Note that the percentages of variance of this PCA (Table 5) cannot be compared with those of the PCA performed on the whole dataset (Table 3) where the abundances were standardized. Also, the fact that the PC are dominated by only 5 major elements does not mean that there is no chemical variability among minor elements, as this is a different kind of analysis that emphasizes variations of the most abundant elements. In the PC1 vs. PC2 plane the data form two branches which converge in a sort of V shape (Figure 7). The left-hand branch is formed by soils and is parallel to the vector of Fe, while the right-hand branch is formed by rocks and is approximately parallel to the vector for S (the projections of the chemical vectors in the plane of the first two principal axes are overlain on Figure 7). Adirondack (RATed) composition has also been plotted in this plane, but was not used for the definition of the components. Undisturbed rocks occur in the vicinity of the convergence point of the two branches (close to Adirondack) with the exception of Berry Bowl, a sample concentrated in hematite-rich spherules [Morris *et al.*, 2006a]. RATed rocks form the other extremity of the branch, with the exception of Bounce Rock that is close to Adirondack, as may be expected. Brushed rocks plot between undisturbed and RATed rocks. This PCA highlights enrichment in iron for the samples belonging to the soil branch. As shown by the projection of the chemical vectors in the PC1 vs PC2 plane (Figure 7), iron does not appear to be associated with any other major element. It implies that these soil samples are enriched in iron alone or in iron associated with an unmeasured element (possibly oxygen). Thus the iron enrichment is not due to some iron-rich mafic mineral. On the contrary, the variations along the soil branch may be directly related to the

proportion of ubiquitous hematite-rich spherules (or their fragments) present in the samples [Brückner *et al.*, 2005]. Another characteristic of soils plotting on the left-hand branch is their enrichment in the trace element nickel [Tréguier *et al.*, 2007]. As nickel is a mobile element that can concentrate in hematite-rich spherules through aqueous processes [Yen *et al.*, 2006], this observation is also in agreement with the hematite hypothesis for the soil branch. On the other hand, the right-hand branch containing the RATED rock samples is parallel to the S vector consistent with external addition of sulfur. Petrologic mechanisms capable of producing the observed compositional trend will be explored in the next section.

4. Geochemical modeling of rock-gas interaction in presence of water

4.1. Context

As shown above, besides being a simple classification tool, PCA can also be used to identify mixing or exchange between components. This is particularly clear for the case of Meridiani rocks where it has been shown that their compositional variation is characterized by a simple enrichment in sulfur, relative to typical basalt compositions. As confirmation of the PCA results we plot the chemical compositions of all rocks and soils measured at both sites, except HSR, (in weight% of the elements) in the ternary diagram {Mg+Fe+Ca, Si+Al, S} (Figure 8). All the Meridiani rocks, with the exception of Bounce Rock, fall in a compact cluster. In this representation, their compositions broadly plot on a mixing line between the basalts from the Gusev plains and pure sulfur, confirming the result of the PCA. In detail, a slight trend can be observed among the Meridiani rocks towards a composition corresponding to a (Mg,Ca,Fe)-sulfate (Figure 8). This observation

is consistent with the interpretation of *Brückner et al.* [2007] who suggested variable amounts of Mg-sulfate. Nevertheless, the correlation between sulfur and magnesium is only observed for the early data and corresponds to a joint depletion in sulfur and magnesium for the samples measured towards the bottom of Endurance crater. This may suggest local migration of Mg-sulfates, postdating the formation of the bedrock [*Clark et al.*, 2005]. On the other hand, the first order difference between the Meridiani rocks and likely basalt parents remains the addition of sulfur, with little or no addition or removal of associated cations. In this respect we note that the petrogenesis of Meridiani rocks has been the subject of debate in the recent literature. *McCollom and Hynek* [2005] have proposed hydrothermal alteration of volcanic materials to account for the Meridiani observations, while the MER team argues in favor of a brine/evaporate model [*Rieder et al.*, 2004; *McLennan et al.*, 2005; *Grotzinger et al.*, 2005; *Brückner et al.*, 2008]. In the next paragraph we will explore the possibility of a gaseous origin for this sulfur addition, through use of numerical geochemical modeling.

4.2. Description of the model

The assumptions of the model of basalt alteration under acid fog are summarized in Figure 9. The first step of this process is the addition of pure water, at a temperature of 0°C (step 1 on Figure 9). Melting of ice could be the process responsible for this input. The second step is contact with an atmosphere enriched in SO₃ (step 2 on Figure 9). These conditions are not those encountered at the present-day Martian surface, in that we assume a relatively high temperature, the physical stability of water and the occurrence of sulfur gas. However, such conditions can be temporarily met during a volcanic event supplying

heat, steam (6 mbars H_2O are required at 0°C to stabilize water, see *Haberle et al.* [2001] for more detailed discussions) and sulfur gas. Concerning the sulfur-bearing gas, analogy with terrestrial systems would suggest that the most probable form of sulfur gas released in the atmosphere by volcanic degassing is SO_2 , not SO_3 . However, on Earth, oxidation of SO_2 into SO_3 occurs and is promoted in the high atmosphere by the presence of O_2 and the action of UV radiations [*Cox*, 1979; *Lin and Chameides*, 1991; *Sieving et al.*, 2006] leading to the formation of fine sulfate aerosols. We assume that an analogous mechanism for SO_2 oxidation also occurred on Mars. Variable amounts of SO_3 have been considered in our models, expressed in terms of a gas to rock mass ratio. The other atmospheric conditions (CO_2 and O_2 partial pressures) have been chosen to mimic those of the current Martian surface: 0°C , 5.3 mbar CO_2 , 7.8 μbar O_2 [*Zolotov and Mironenko*, 2007]. Under these conditions, the dissolution of SO_3 in water occurs (step 3 on Figure 9) leading to the production of sulfuric acid.

We then consider the alteration of an Adirondack Class rock (see §3.1), under these acidic conditions (step 4 on Figure 9). The mineralogy of Adirondack given by *McSween et al.* [2006a] has been taken as the starting point. In the following we present the results of two distinct cases of alteration. The first involves alteration of all the minerals composing the basalt, while in the second, only olivine, pyroxenes and magnetite were considered to be altered. In this case of partial alteration, pyroxene and olivine were chosen as they are known to alter more rapidly than plagioclase at low pH, and magnetite was identified as it is known to dissolve before silicates under acidic conditions [*Zolotov and Mironenko*, 2007]. In each case, the brine resulting from SO_3 dissolution and basalt alteration is assumed to be immobile (step 5 on Figure 9). Evaporation of the brine is not explicitly modeled here. We simply assume that all non-aqueous components become part

of the final rock. On the other hand, the composition of the brine defines not only the chemical composition of an evaporitic component of the final rock, but also the associated secondary mineralogy.

The mineralogical transformation of Adirondack basalt under the conditions described above was modeled using the Chess geochemical software package (version 2.0, release 2) [Van der Lee and de Windt, 2002]. Briefly, Chess incrementally models mass transfer between gas, rock and aqueous phases. At each step, the program distributes each element of the solution between stable aqueous species, calculates the activity coefficients of water and the aqueous species, the gas fugacities, and the saturation index of the solution with respect to all of the phases of the database (derived from Supcrt92 [Johnson *et al.*, 1992]). Thermodynamic equilibrium is achieved by precipitating/dissolving the over/under saturated phases and calculating the new composition of the solution and gas. In the present calculations we assume that equilibrium secondary phases precipitate immediately (no kinetic constraints). On the other hand, given the low temperature and short term reaction considered, chalcedony instead of quartz is assumed to limit the concentration of aqueous silica [Garrells and Christ, 1965] and goethite rather than hematite that of ferric iron [Cornell and Schwertmann, 2003]. For the same reasons, ultramafic minerals were removed from the list of potential secondary phases.

In contrast to other published models, the reaction pathway considered here places particular importance on the role of gas-rock interaction, the water phase (initially pure water) simply acting as a medium allowing the chemical reactions to proceed. It is of note that the water/rock ratio (W/R) used for the results presented here was fixed arbitrarily to a value of 6. We have, however, tested higher (up to 12) and lower (down to 0.62) W/R values, but no significant changes in terms of secondary mineralogy are observed. This

can be easily understood in light of the absence of ions and protons in the starting fluid. As such, the W/R was not considered as a key parameter, in contrast to the SO_3 /basalt ratio. Moderate variations of either the temperature or partial pressures for O_2 and CO_2 are not found to affect the results of the simulations. For O_2 , 7.8 μbar is high enough to stabilize rock components in their oxidized form, oxides, sulfates or carbonates (if carbon is present). It is for this reason that moderate changes in O_2 do not influence the chemical conditions of alteration. For CO_2 , the sensitivity of the model depends on pH. Under acidic conditions imposed by SO_3 (sulfuric acid in its aqueous form), CO_2 dissolved in solution does not convert into HCO_3^- or CO_3^{2-} anions and consequently does not affect the mineral equilibria. A contrasting situation would occur under neutral or alkaline conditions, with carbonate stability increasing with increasing P_{CO_2} but such conditions are not the subject of the present study. The amount of added SO_3 spanned a SO_3 /basalt mass ratio of 0.024 to 0.96, covering the range of sulfur weight abundance measured by the APXS instruments on board the two MER rovers.

4.3. Results of the model

The secondary mineralogies obtained in the simulations are summarized on Figures 10a (total alteration) and 10b (partial alteration). For each case six values of SO_3 /basalt mass ratio have been modeled, in the range from 0.024 to 0.96, as indicated on the horizontal axis of Figures 10a-b. The initial mass of Adirondack Class basalt is 100 g and the quantities of secondary minerals are also expressed in grams (as are those of the remaining primary minerals whose alteration has been inhibited in the case of Figure 10b). For the lowest SO_3 /basalt ratios, the total final mass exceeds 100 g due to the presence of

water molecules in some of the secondary minerals. On the other hand, for the highest SO_3 /basalt ratios, the total final mass of modeled solids is less than 100 g. This is due to the concentrated nature of the brine under these conditions, many ions produced by alteration of the primary minerals being present in solution. In the cases of both total and partial alteration, carbonates are only predicted for the lowest SO_3 input values (up to a ratio of 0.24). They disappear when the SO_3 input increases and the conditions become more acidic. Clay minerals only precipitate in the case of total rock alteration (Figure 10a). In this case, the mass of clay minerals tends to decrease with higher SO_3 /basalt mass ratios but they are still present up to a ratio of 0.77. In the case of total rock alteration, chalcedony only precipitates for high values of SO_3 /basalt mass ratio (greater than 0.48) and increases with SO_3 input. In the case of partial rock alteration, about the same mass of chalcedony precipitates for all SO_3 inputs tested. Gypsum precipitates for ratios greater than 0.24 in both cases of alteration. The precipitation of goethite and jarosite is observed for the highest SO_3 /basalt mass ratio tested (0.96) in the case of total rock alteration (Figure 10a). On the other hand, the precipitation of goethite occurs for all tested ratios up to 0.48 in the case of partial rock alteration (Figure 10b) whereas jarosite does not precipitate for any of the tested ratios.

For both cases of alteration and for each SO_3 /basalt mass ratio, the composition of the final mineralogy and the composition of the remaining brine have been plotted in the ternary diagram {Mg+Fe+Ca, Si+Al, S} (Figures 11a-b) used in §4.1 (Figure 8). In a natural situation, the amount of evaporitic component in the final rock may vary on a local scale if the brine has been mobile. Taking into account this general case involving brine circulation, it remains that the final rock compositions will lie along a mixing line between the modeled secondary mineralogy (with remaining primary minerals in the case of partial

alteration) and the brine composition (Figure 11a-b). In the simplest scenario the mixing line will correspond to brine and secondary minerals produced during the same alteration process (i.e. a brine corresponding to the relevant SO_3 /basalt mass ratio). On the other hand, more complex scenarios can be envisaged such as the addition of an evaporitic component (brine) resulting from a sulfur input higher or lower than that which generated the secondary minerals.

5. Discussion

5.1 Gusev rocks and soils

By comparing Figures 8 and 11b, it appears that the compositions obtained with the model in the case of partial rock alteration for SO_3 /basalt mass ratios of 0.77 and 0.96 match the composition of silica-rich Gusev samples relatively well. Among the 9 Gusev samples concerned 2 are soil samples and 7 are rock samples. The rock samples are from Independence, Assemblée and Fuzzy Smith CD-classes (all the samples of those CD-classes plot in this area of the ternary diagram, which supports the classification performed in § 2) along with two other samples, Nancy Warren and Elizabeth Mahon, that both defined lone sample clusters in the RU analysis (Table 4). The acid fog alteration model assuming partial alteration thus appears relatively well adapted for explaining these compositions. It is of note that in light of the fact that these rock samples are either undisturbed or only brushed, it cannot be ruled out that the proposed alteration process only occurred superficially, creating an alteration rind.

On the other hand, the compositions of several Gusev S-rich soils (see § 3.1) are consistent with the modeling of total rock alteration. Comparison of Figures 8 and 11a,

shows that these Gusev soils lie between brines and corresponding secondary minerals, modeled for SO_3 /basalt mass ratios between 0.24 and 0.77. Thus the assumption of bulk rock alteration would appear to be more appropriate for the formation of these soil samples, in agreement with the processes suggested by Wang *et al.* [2007].

5.2 Meridiani rocks

Comparison of Figures 8 and 11a, shows that the compositions modeled for total rock alteration and a SO_3 /basalt mass ratio of 0.24, may explain the chemical composition of Meridiani sedimentary rocks, if addition of an evaporitic component resulting from brine evaporation is considered. For this SO_3 /basalt ratio, the secondary mineralogy is predicted to be dominated by clays. Gypsum may precipitate but the conditions are not acidic enough to avoid the precipitation of some carbonates (Figure 10a). According to Opportunity's observations, occurrence of fine clay is not ruled out [Grotzinger *et al.*, 2005] although a lack of carbonate at Meridiani is generally admitted. Thus, this case does not work in terms of mineralogy although the results are chemically satisfying. Comparison of Figures 8 and 11b shows that the compositions obtained for the case of partial rock alteration for a SO_3 /basalt ratio of 0.24 may also explain the chemical composition of Meridiani sedimentary rocks (assuming addition of an evaporitic component). The precipitation of carbonates still occurs for a ratio of 0.24 but does not occur for a ratio of 0.48 as the brine becomes more acidic. Thus sulfur input with a SO_3 /basalt ratio between 0.24 and 0.48 (indexes 3 and 4 on Figure 11b) appears to match Meridiani observations. According to the results of the model, a few grams of goethite would precipitate although this mineral has not been detected by Opportunity's Mössbauer

spectrometer [Morris *et al.*, 2006b]. However, the calculated presence of goethite may be a direct consequence of the fact that hematite precipitation was inhibited in the model for kinetic reasons (see § 4.2). While this choice is justified for short term reactions, it is possible that a transformation of goethite into hematite might have occurred during a later process, maybe related to the formation of the berries. On the other hand, jarosite has been identified by Opportunity's Mössbauer spectrometer, whereas the results of the modeling presented here suggest that this mineral is only obtained for a SO_3 /basalt ratio of 0.96 and total alteration. However, the chemical composition of the secondary mineralogy provides a less satisfactory match to Meridiani APXS measurements in that case. Although the overall results are satisfying, they suggest that the simple models presented here may require some refinement in order to explain the details of the Meridiani compositions. For example, the partial alteration of other sets of minerals, other than olivine, pyroxenes and magnetite, should be investigated, along with other kinetic constraints. The influence of using other initial basaltic compositions could also be tested, as the unaltered bed-rock at Meridiani may not necessarily be identical to that of Adirondack basalt observed at Gusev.

6. Conclusions

The results presented in this paper demonstrate the adequacy of mathematical tools such as PCA to assess and interpret compositional variations provided by the APXS instrument. By taking into account most of the available chemical information simultaneously, PCA can be used as a unsupervised tool to identify and characterize the different families of rocks encountered by the rovers. Along with hierarchical clustering a robust classification of samples is possible that helps to identify distinct classes of rocks, and to shed light on

the petrogenetic relationships between them. This analysis is found to be particularly useful in the case of samples from Gusev where a high diversity of rock types has been observed, particularly in the Columbia Hills. This confirms the utility of the RAT, as the chemical diversity of rocks measured by APXS is clearly best characterized through analysis of abraded surfaces. The results of the classification show good agreement with the classes identified in the previous studies of Columbia Hills and suggest the definition of new rock classes among the most recent samples. It will be interesting to complete the Meridiani analysis with the upcoming measurements on the rocks that Opportunity is hopefully going to analyze during its descent into Victoria Crater. The interpretation of the PCA results led us to explore a simple model of acid fog alteration of Martian basalts. For the cases of both total and partial alteration, the secondary mineralogy predicted by the model is broadly coherent with rock and soil compositions measured at both Gusev and Meridiani, especially if we consider the role of brine circulation and evaporation. In order to explain in full the chemical and mineralogical diversity of the rocks characterized by the Athena payload, more detailed modeling under more restricted conditions will be performed.

Acknowledgements

We thank the scientists and engineers of the MER project who enable daily science observations at the Spirit and Opportunity landing sites. The APXS was funded by the Max Planck Society and by the German Space Agency (DLR). We also acknowledge the support of the Programme National de Planétologie and the French Space Agency (CNES). We gratefully thank Edward A. Guinness and an anonymous reviewer for their constructive comments that enabled significant improvements to this paper.

References

Arvidson, R. E., and S. W. Squyres (2005), Recent Results from the Mars Exploration Rover Opportunity Mission, *Eos Trans. AGU*, 86(18), Jt. Assem. Suppl., Abstract #P31A-02.

Arvidson, R. E., et al. (2006a), Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S01, doi:10.1029/2005JE002499.

Arvidson, R. E., et al. (2006b), Nature and origin of the hematite-bearing plains of Terra Meridiani based on analyses of orbital and Mars Exploration rover data sets, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S08, doi:10.1029/2006JE002728.

Brückner, J., et al. (2005), Hematite on the surface of Meridiani Planum and Gusev crater, in *Lunar and Planetary Science XXXVI*, Abstract #1767, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).

Brückner, J., et al. (2006), Two Years of Chemical sampling on Meridiani Planum by the Alpha Particle X-Ray Spectrometer onboard the Mars Exploration Rover Opportunity, In *Lunar and Planetary Science XXXVII*, Abstract #1882, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).

Brückner, J., G. Dreibus, R. Gellert, C. d'Uston, and Athena Science Team (2007), Chemistry of Martian Surfaces as Determined by the APXS of the Mars Exploration Rovers, *Seventh International Conference on Mars*, Abstract #3120, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).

Chevrel, S. D., P. C. Pinet, Y. Daydou, S. Maurice, D. J. Lawrence, W. C. Feldman, and P. G. Lucey (2002), Integration of the Clementine UV-VIS spectral reflectance data and the Lunar Prospector gamma-ray spectrometer data: A global-scale multielement analysis of the lunar surface using iron, titanium, and thorium abundances, *J. Geophys. Res.*, *107*(E12), 5132, doi:10.1029/2000JE001419.

Clark, B. C., et al. (2005), Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, *240*, 73–94.

Cornell, R.M. and U. Schwertmann (2003), The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, *VCH, Weinheim*.

Crumpler, L. S., T. J. McCoy, M. Schmidt, and N. Cabrol (2007), Physical Volcanology at Gusev Crater, Spirit Rover, *VIIIth International Conference on Mars*, Abstract #3385.

Cox, R. A. (1979), Photochemical oxidation of atmospheric sulphur dioxide, *Phil. trans. R. Soc. Lond.*, *290*, 543-550.

Garrels, R. M. and C. L. Christ (1965). Solutions, Minerals, and Equilibria, *New York: Harper and Row*.

Gellert, R., et al. (2004), Chemistry of rocks and soils in Gusev crater from the alpha particle x-ray spectrometer, *Science*, *305*, 829– 832, doi:10.1126/science.1099913.

Gellert, R., et al. (2006), Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS): Results from Gusev crater and calibration report, *J. Geophys. Res.*, *111*, E02S05, doi:10.1029/2005JE002555.

Gorevan, S.P., et al. (2003), Rock Abrasion Tool: Mars Exploration Rover mission, *J. Geophys. Res.*, *108*(E12), 8068, doi:10.1029/2003JE002061.

Greeley, R., et al. (2006), Gusev crater: Wind-related features and processes observed by the Mars Exploration Rover Spirit, *J. Geophys. Res.*, *111*, E02S09, doi:10.1029/2005JE002491.

Grotzinger, J. P., et al. (2005), Stratigraphy, sedimentology and depositional environment of the Burns formation, Meridiani Planum, Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *240*, 11–72.

Haberle, R.M., C.P. McKay, J. Schaeffer, N.A. Cabrol, E.A. Grin, A.P. Zent and R. Quinn (2001), On the possibility of liquid water on present-day Mars, *J. Geophys. Res.*, *106*(E10), pp. 23317–23326.

Hurowitz, J. A., S. M. McLennan, H. Y. McSween Jr., P. A. DeSouza Jr., and G. Klingelhoöfer (2006), Mixing relationships and the effects of secondary alteration in the Wishstone and Watchtower Classes of Husband Hill, Gusev Crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, *111*, E12S14, doi:10.1029/2006JE002795.

Johnson J. W., E. H. Oelkers, and H. C. Helgeson (1992), Supcrt92: a software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 500 bars and 0 to 1000°C, *Comput. and Geosci.*, *18*, 889-947.

Jolliff, B. L., W. H. Farrand, J. R. Johnson, C. Schröder, C. M. Weitz, and the Athena Science Team (2006), Origin of Rocks and Cobbles on the Meridiani plains as seen by Opportunity, *Proc. Lunar Planet. Sci.*, XXXVIIth, Abstract #2401.

Kaufman, L., and P. J. Rousseeuw (1990), *Finding Groups in Data*, Wiley-Interscience.

Kolb, C., J. A. Martin-Fernandez, R. Abart, and H. Lammer, (2006), The chemical variability at the surface of Mars: Implication for sediment formation and rock weathering, *Icarus*, 183, 10–29, doi:10.1016/j.icarus.2006.01.020.

Lin, X., and W. Chameides (1991), Model studies of the impact of chemical inhomogeneity on SO₂ oxidation in warm stratiform clouds, *J. Atm. Chem.*, 13, 109-129.

Lodders, K., 1998. A survey of shergottite, nahklite and chassigny meteorites whole-rock compositions. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, A183–A190.

McCollom, T.M., and B. M. Hynek (2005), A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars, *Nature*, 438, 1129–1131, doi:10.1038/nature04390.

McCoy, T. J., M. Sims, L. S. Crumpler, M. Schmidt, L. Tornabene, L.A. Soderblom, B. Cohen, D. Blaney, S. W. Squyres, R. E. Arvidson, J.W. Rice, Jr., E. Tréguier, C. d’Uston, J. Grant, H.Y. McSween, Jr., and A. Haldemann (2007), Structure, Stratigraphy, and origin of Husband Hill, Columbia Hills, Gusev Crater, Mars, *J. Geophys. Res. (this volume)*.

McLennan, S. M., et al. (2005), Provenance and diagenesis of the Burns formation, Meridiani Planum, Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240, 95–121.

McSween, H. Y., et al. (2006a), Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, 111, E02S10,

doi:10.1029/2005JE002477.

McSween, H. Y., et al. (2006b), Alkaline volcanic rocks from the Columbia Hills, Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, *111*, E09S91, doi:10.1029/2006JE002698.

Ming, D. W., et al. (2006), Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res.*, *111*, E02S12, doi:10.1029/2005JE002560.

Mittlefehldt, D. W., R. Gellert, T. J. McCoy, H. Y. McSween Jr., R. Li, and the Athena Science Team (2006), Possible Ni-rich mafic-ultramafic magmatic sequence in the Columbia Hills: Evidence from the Spirit rover, *Proc. Lunar Planet. Sci.*, *XXXVIIIth*, Abstract #1505.

Morris, R. V., et al. (2006a), Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Gusev crater, Mars: Spirit's journey through weakly altered olivine basalt on the plains and pervasively altered basalt in the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, *111*, E02S13, doi:10.1029/2005JE002584.

Morris, R. V., et al. (2006b), Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits, *J. Geophys. Res.*, *111*, E12S15, doi:10.1029/2006JE002791.

Morris, R. V., D. W. Ming, A. S. Yen, R. E. Arvidson, J. Gruener, D. Humm, G. Klingelhöfer, S. Murchie, C. Schröder, F. Seelos IV, S. W. Squyres, S. Wiseman, M. Wolff, and the MER and CRISM Science Teams (2007), Possible evidence for iron sulfates, iron sulfides, and elemental sulfur at Gusev Crater, Mars, from MER, CRISM, and analog data, *VIIIth International Conference on Mars*, Abstract #3393.

Murtagh, F., and A. Heck, A. (1987), *Multivariate Data Analysis*, Dordrecht: Kluwer Academic.

Pinet, P. C., V. V. Shevchenko, S. D. Chevrel, Y. Daydou, and C. Rosenberg (2000), Local and regional lunar regolith characteristics at Reiner Gamma Formation: Optical and spectroscopic properties from Clementine and Earth-based data, *J. Geophys. Res.*, *105*(E4), 9457–9476.

Rieder, R., R. Gellert, J. Brückner, G. Klingelhöfer, G. Dreibus, A. S. Yen, and S. W. Squyres (2003), The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars Exploration Rovers, *J. Geophys. Res.*, *108*(E12), 8066, doi:10.1029/2003JE002150.

Rieder, R., R. Gellert, R. C. Anderson, J. Brückner, B. C. Clark, G. Dreibus, T. Economou, G. Klingelhöfer, G. W. Lugmair, D. W. Ming, S. W. Squyres, C. d’Uston, H. Wänke, A. Yen, J. Zipfel (2004), Chemistry of Rocks and Soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer, *Science*, *306*, 1746–1749.

Sievering H., M. Keywood, R. von Glasow, M. Harvey and J. Cainey (2006), SO₂ oxidation in Seasalt Aerosols: Enhanced NSS Production due to Biogenic Alkalinity and Aerosol Indirect Effect RF, *Eos Trans. AGU*, *87*(36), Jt. Assem. Suppl., Abstract #A41H-06.

Squyres, S. W., et al., Athena Mars rover science investigation (2003), *J. Geophys. Res.*, *108*(E12), 8062, doi:10.1029/2003JE002121.

Squyres, S. W., et al. (2004), The Spirit Rover’s Athena science investigation at Gusev crater, Mars, *Science*, *305*, 794– 799, doi: 10.1126/science.3050794.

Squyres, S. W., et al. (2006a), Rocks of the Columbia Hills, *J. Geophys. Res.*, *111*, E02S11, doi:10.1029/2005JE002562.

Squyres, S. W., et al. (2006b), Overview of the Opportunity Mars Exploration Rover Mission to Meridiani Planum: Eagle Crater to Purgatory Ripple, *J. Geophys. Res.*, *111*, E12S12, doi:10.1029/2006JE002771.

Squyres, S. W. et al. (2007), Pyroclastic Activity at Home Plate in Gusev Crater, Mars, *Science*, *316*, 738-742, doi:10.1126/science.1139045.

Storrie-Lombardi, M. C., and M. R. Fisk, (2004), Evidence of biogenic alteration in sub-oceanic basalt glass: complexity image analysis, elemental abundance distributions, and Bayesian probabilistic classification, *Free-Space Laser Communications IV*.

Storrie-Lombardi, M. C., and R. B. Hoover, (2004), Fossil signatures using elemental abundance distributions and Bayesian probabilistic classification, *Free-Space Laser Communications IV*.

Tréguier, E., C. d'Uston, R. Gellert (2006), Principal Component Analysis of Geochemical Data at Gusev Crater, *Proc. Lunar Planet. Sci.*, *XXXVIIth*, Abstract #1956.

Tréguier, E., C. d'Uston, O. Gasnault, P. Pinet, M. J. Toplis, R. Gellert, and the Athena Science team (2007), Investigating geochemical relationships between Martian soils and rocks, *Proc. Lunar Planet. Sci.*, *XXXVIIIth*, Abstract #1730.

Van der Lee, J., and L. de Windt (2002), *Chess Tutorial and Cookbook*, Updated for version 3.0, Users Manuals Nr. LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Wang, A., J. F. Bell III, R. Li, J. R. Johnson, W. Farrand, R. E. Arvidson, L. S. Crumpler, S. W. Squyres, K. Herkenhoff, A. Knudson, W. Chen, and Athena team (2007), Sulfate-rich soils exposed by Spirit rover at multiple locations in Gusev, *VIIth International Conference on Mars*, Abstract #3348.

Yen, A. S., et al. (2005), An integrated view of the chemistry and mineralogy of Martian soils, *Nature*, 436, 49–54, doi:10.1038/nature03637.

Yen, A. S., et al. (2006), Nickel on Mars: Constraints on meteoritic material at the surface, *J. Geophys. Res.*, 111, E12S11, doi:10.1029/2006JE002797.

Zolotov, M. Y., and M. V. Mironenko (2007), Timing of acid weathering on Mars: A kinetic-thermodynamic assessment, *J. Geophys. Res.*, 112, E07006, doi:10.1029/2006JE002882.

Figure captions

Figure 1. Scatter plot of the measurement points in the plane of the first two principal axes of the PC-space, for the PCA performed on the whole set of samples from both sites with standardized elemental weight abundances. Clusters identified through hierarchical clustering among RATED samples are identified with the same label as on Figure 2.

Figure 2. Dendrogram obtained for the hierarchical clustering performed on the subset of RATED rocks, subsequently to the PCA performed on the whole set of samples from both sites with standardized elemental weight abundances. Leaves of the tree are labeled with the site (A for Gusev, B for Meridiani) and the name of the rocks. Clusters are identified with the same label as on Figure 1. See text for details about maximum error norm and phenon line.

Figure 3. Dendrograms obtained for a PCA and a hierarchical clustering both performed on 3 different subsets of Gusev samples with standardized elemental weight abundances. Leaves of the tree are labeled with the name of the rocks. The names of rocks encountered until Backstay are written in italic. See text for details about maximum error norm and phenon line. (a) RATED rocks. (b) Brushed rocks. (c) Undisturbed rocks.

Figure 4. Map of Gusev with the localization of the rock samples encountered by Spirit. The symbol/color code indicates to which CD-class the samples belong.

Figure 5. Dendrogram obtained for a PCA and a hierarchical clustering both performed on the subset of Meridiani RATED rocks with standardized elemental weight abundances. Leaves of the tree are labeled with the name of the rocks. See text for details about maximum error norm and phenon line.

Figure 6. Map of Meridiani with the localization of the RATED rock samples encountered by Opportunity. The color code indicates to which cluster the samples belong.

Figure 7. Scatter plot of the measurement points in the plane of the first two principal axes of the PC-space, for a PCA performed on the whole Meridiani set of samples with non-standardized elemental weight abundances. Projections of the chemical vectors in this plane have been overplotted.

Figure 8. Ternary diagram {Mg+Ca+Fe, Si+Al, S} for elemental weight abundances with all Gusev and Meridiani samples. Basaltic compositions measured at Gusev (Adirondack class rocks) and at Meridiani (Bounce Rock) are highlighted by two green stars, and magnesium sulfate composition is highlighted by a yellow star.

Figure 9. Illustration for the acid fog alteration model.

Figure 10. Mineralogy obtained through the acid fog alteration model, with an initial

mineralogy similar to Adirondack Class rocks. (a) Case of total rock alteration. (b) Case of partial alteration of olivine, pyroxenes and magnetite.

Figure 11. Ternary diagram {Mg+Ca+Fe, Si+Al, S} for elemental weight abundances with the results of the acid fog alteration model. For each SO₃/basalt mass ratio, the composition of both the final rock and the brine are plotted, over the shadow of all Gusev and Meridiani samples, from Figure 8. (a) Case of total rock alteration. (b) Case of partial alteration of olivine, pyroxenes and magnetite.

Table 1. Number of APXS measurements by site and kind of target (until sol 1260 for both rovers, counting HSR measurements).

	Gusev	Meridiani
Undisturbed rocks (RU)	50	40
Brushed rocks (RB)	44	15
RATed rocks (RR)	15	31
RAT fines (RF)	1	0
Undisturbed soils (SU)	30	25
Disturbed soils (SD)	26	6
Trench soils (ST)	6	6
Soil clods (SC)	3	0
All samples	175	123

Table 2. Total relative uncertainty and coefficient of variation (for each analyzed dataset) for the abundances of the 16 usually measured elements, expressed in percentages. Average value of the total uncertainty is evaluated as the quadratic sum of average accuracy [Gellert et al., 2006] and average precision [Gellert et al., 2004]. Note that the coefficient of variation is greater than the total uncertainty for all the 16 elements. The paragraph in which each dataset is analyzed is also indicated.

Element	Total uncertainty	Coefficient of variation					
		Whole	Gusev	Gusev	Gusev	Meridiani	Meridiani
		dataset (§3.1)	RR (§3.2)	RB (§3.2)	RU (§3.2)	RR (§3.3)	All samples (§3.3)
Na	14,7	30,3	49,0	30,6	24,3	23,6	24,6
Mg	14,1	33,3	41,0	43,8	26,3	15,8	20,8
Al	7,3	26,7	35,4	31,3	26,4	14,2	17,1
Si	3,1	14,1	7,3	15,3	14,3	8,9	8,9
P	15,2	67,3	106,5	64,3	57,2	6,1	14,6
S	15,0	78,3	88,4	38,5	35,9	22,0	56,3
Cl	30,2	48,0	66,9	51,4	37,2	55,2	43,7
K	27,2	69,4	91,2	104,8	85,1	22,5	30,9
Ca	7,1	26,0	31,4	29,9	29,6	26,5	22,4
Ti	20,3	56,3	78,4	70,9	62,4	22,4	30,8
Cr	21,1	85,8	78,5	145,8	148,2	13,4	36,9
Mn	13,4	26,8	40,0	125,0	37,3	13,8	17,1
Fe	7,1	25,2	16,8	26,3	26,7	6,8	25,3
Ni	18,4	55,4	71,7	85,7	70,0	27,0	45,9
Zn	22,5	76,0	40,6	108,0	89,2	28,3	30,5
Br	28,4	138,0	93,6	113,8	144,1	119,5	135,4

Table 3. Percentage of variance absorbed by all the 16 Principal Components (PC), arranged in descending order (PC1 being the first principal component, PC2 the second principal component, and so on) for the global analysis on standardized abundances.

PC index	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16
Variance	24.7	13.7	12.9	9.3	6.6	6.4	5.8	4.6	4.0	3.1	2.8	2.6	1.7	1.1	0.5	<0.1
Cumulative variance	24.7	38.4	51.3	60.6	67.2	73.6	79.4	84.1	88.1	91.2	94.0	96.6	98.3	99.4	99.9	100

Table 4. Determination of Gusev rock CD-classes by comparing the results of the RR, RB and RU analyses. The names of rocks encountered until Backstay are written in *italic*.

RR analysis		RB analysis		RU analysis		CD-classes
Cluster	Samples	Cluster	Samples	Cluster	Samples	
D	<i>Adirondack</i> <i>Humphrey</i> ^{1,2} <i>Mazatzal</i> ^{1,2}	G	<i>Adirondack</i> <i>Humphrey</i> <i>Route 66</i>	F	<i>Adirondack</i> <i>Mimi</i> <i>Humphrey</i> ^{1,2} <i>Plank</i> <i>Mojave</i>	Adirondack
		J	<i>Mazatzal</i>			
E	<i>Clovis</i> <i>Uchben</i> <i>Ebenezer</i> <i>Wooly Patch</i> ^{1,2}	E	<i>Clovis</i> ^{1,2} <i>Uchben</i>	J	<i>Clovis</i> <i>Uchben</i> <i>Tetl</i> <i>Temple</i>	Clovis
		D	<i>Ebenezer</i> <i>Lutefisk</i> ^{1,2}	I	<i>Mazatzal</i> ^{1,2} <i>Ebenezer</i> ^{1,2} <i>Wooly Patch</i> ^{1,2} <i>Pot of Gold</i> ^{1,2,3} <i>Breadbox</i> <i>String of Pearls</i> <i>Descartes</i> <i>Bourgeoisie</i> ¹	
		C	<i>Descartes</i> <i>Bourgeoisie</i>	C	<i>Bourgeoisie</i> ²	Bourgeoisie
		H	<i>James Cool</i> ^{1,2} <i>Posey</i> <i>Fin Layer</i> ^{1,2} <i>Middle Unit</i> <i>Upper Unit</i>	H	<i>Barnhill</i> ^{1,2} <i>Peace</i>	Home Plate
A	<i>Peace</i> ^{1,2}	S	<i>Peace</i> <i>Alligator</i>			Peace
		Q	<i>Seminole</i> ^{1,2}			Seminole
		U	<i>Algonquin</i> <i>Comanche</i> ¹	G	<i>Algonquin</i>	Algonquin
		R	<i>Comanche</i> ²			
B	<i>Watchtower</i>	N	<i>Watchtower</i> <i>Perquod</i> ^{1,2} <i>Jibsheel</i> <i>Methuselah</i> ^{1,2}	D	<i>Perquod</i> <i>Methuselah</i> <i>Paros</i> <i>Reef</i> <i>Hillary</i> ^{1,2}	Watchtower
C	<i>Wishstone</i> <i>Champagne</i>	M	<i>Wishstone</i> <i>Champagne</i>		<i>Champagne</i> <i>Dreaming</i>	Wishstone
		L	<i>Backstay</i>	K	<i>Backstay</i>	Backstay
		F	<i>Graham Land</i>	L	<i>Graham Land</i> <i>Riquelme</i> <i>Madeleine</i>	Graham Land
		A	<i>Independence</i> ¹	B	<i>Independence</i>	Independence
		K	<i>Independence</i> ²			
		P	<i>Montalva</i> ^{1,2}			Montalva
				E	<i>Irvine</i> <i>Esperanza</i>	Irvine
				A	<i>Assemblee</i> ^{1,2}	Assemblee
				O	<i>Innocent</i> ^{1,2}	Innocent
				M	<i>Fuzzy Smith</i>	Fuzzy Smith
		B	<i>Kansas</i>			?
		I	<i>Larry's Bench</i>			?
		O	<i>Torquas</i>			?
		T	<i>Examine this Slide</i>			?
				N	<i>Good Question</i>	?
				P	<i>Nancy Warren</i>	?
				Q	<i>Elizabeth Mahon</i>	?

[illegible]

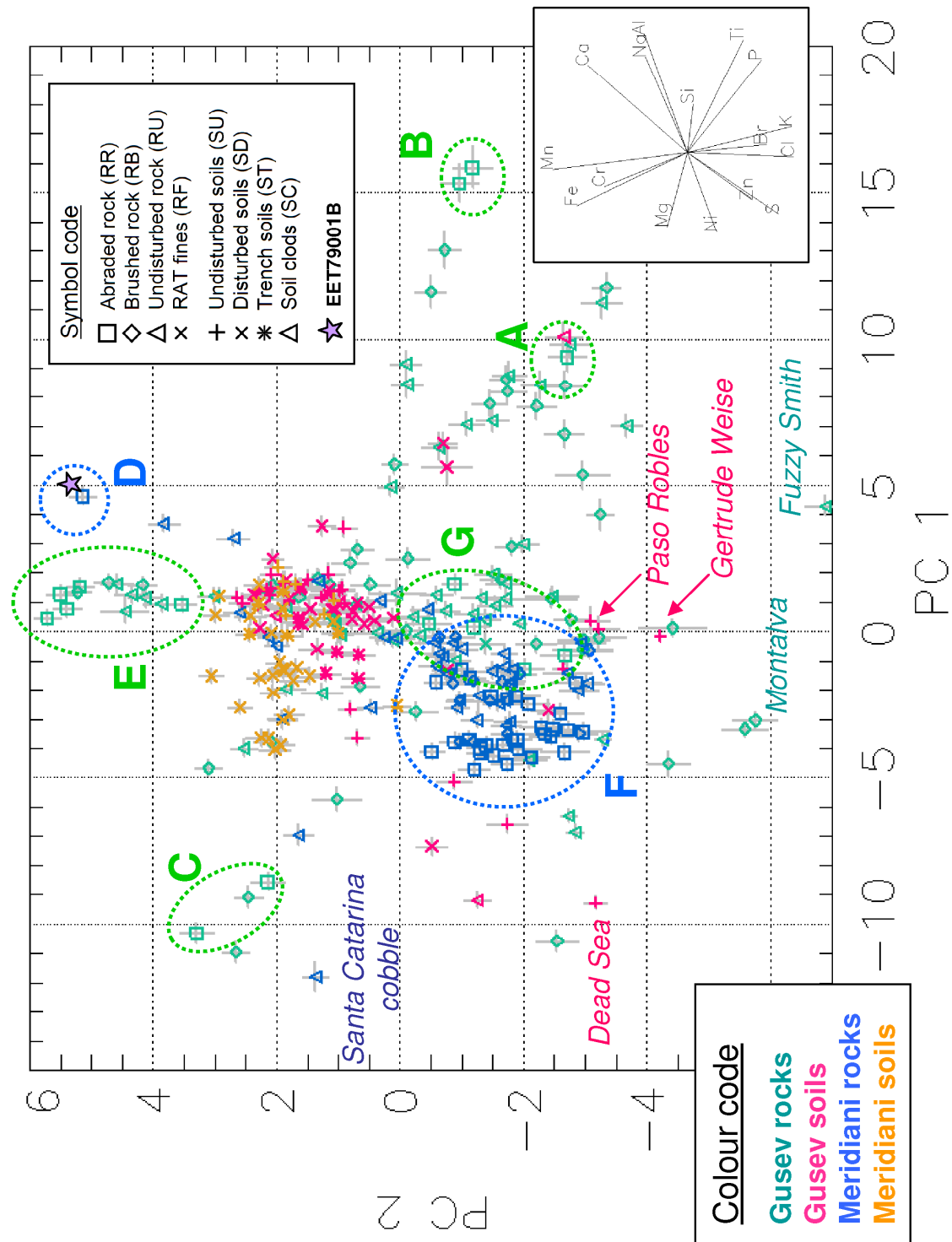


Figure 1

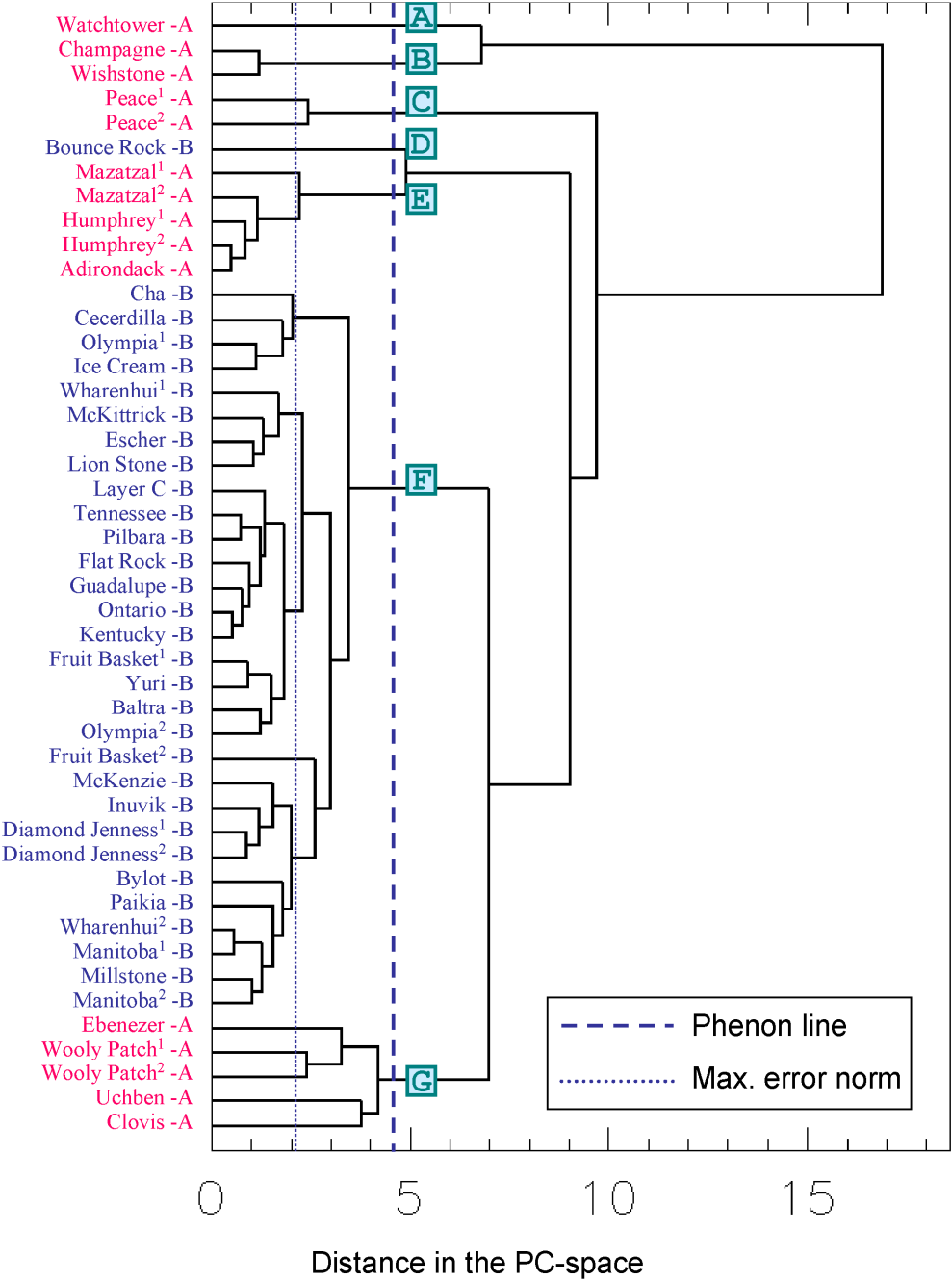


Figure 2

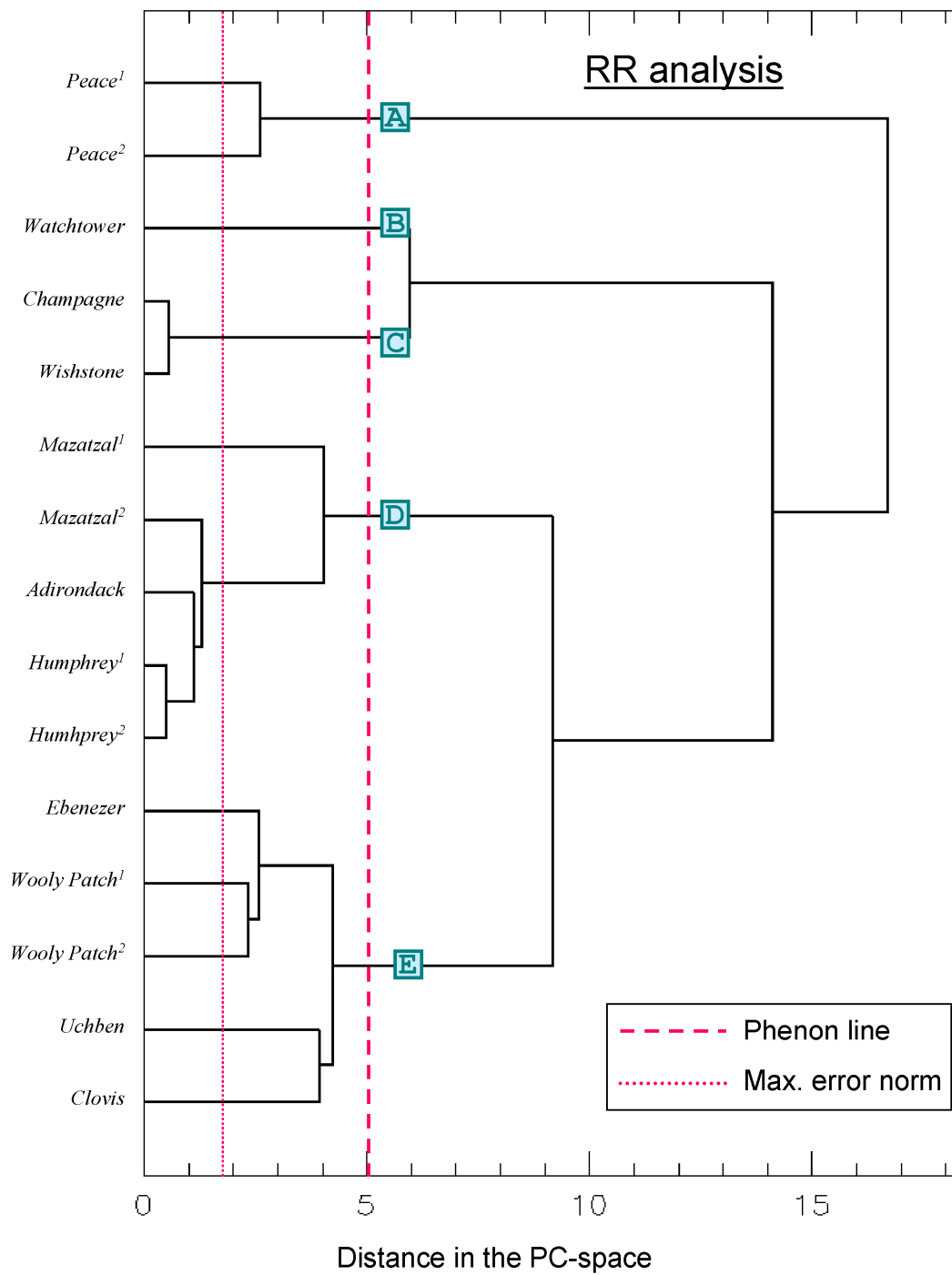


Figure 3a

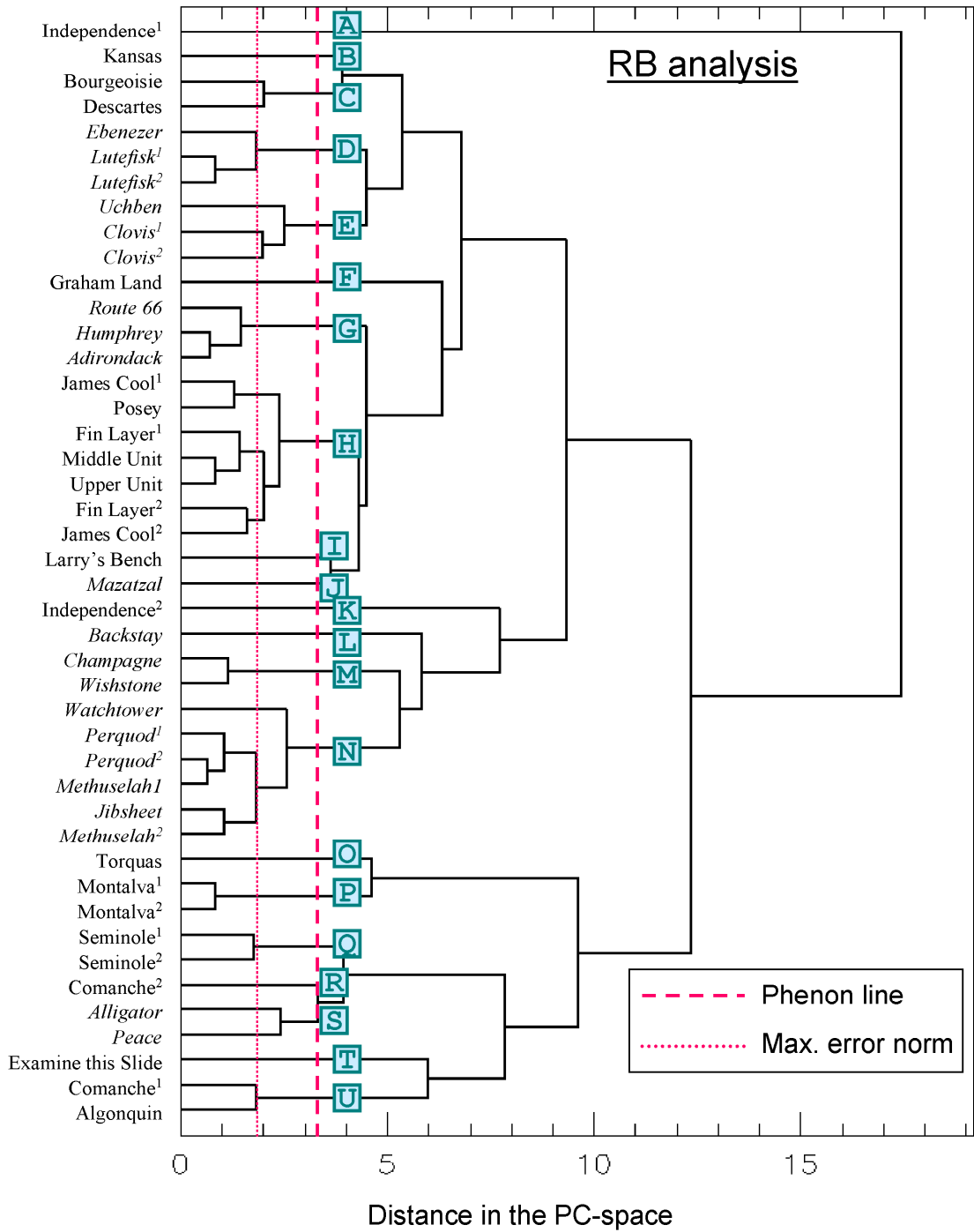


Figure 3b

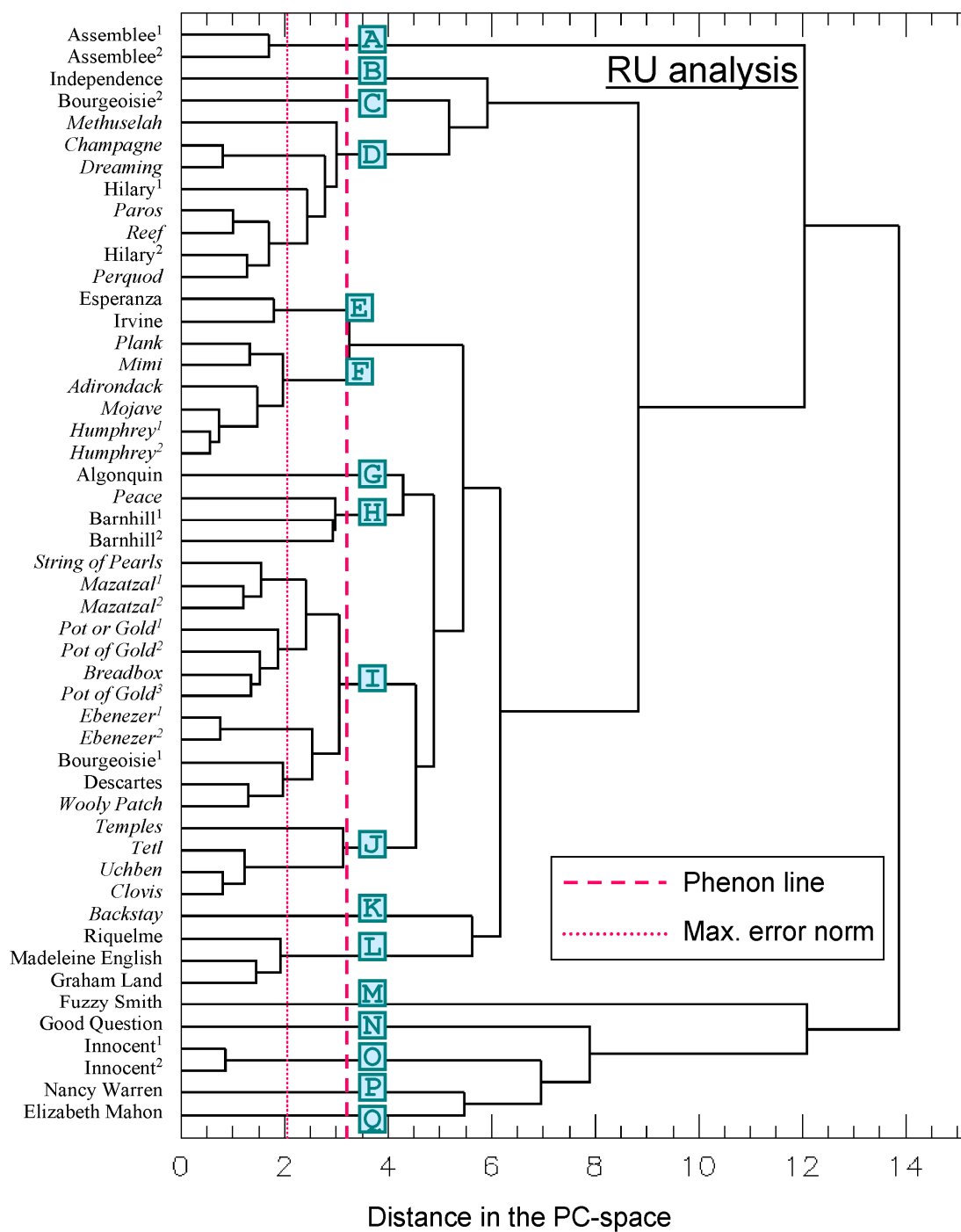


Figure 3c

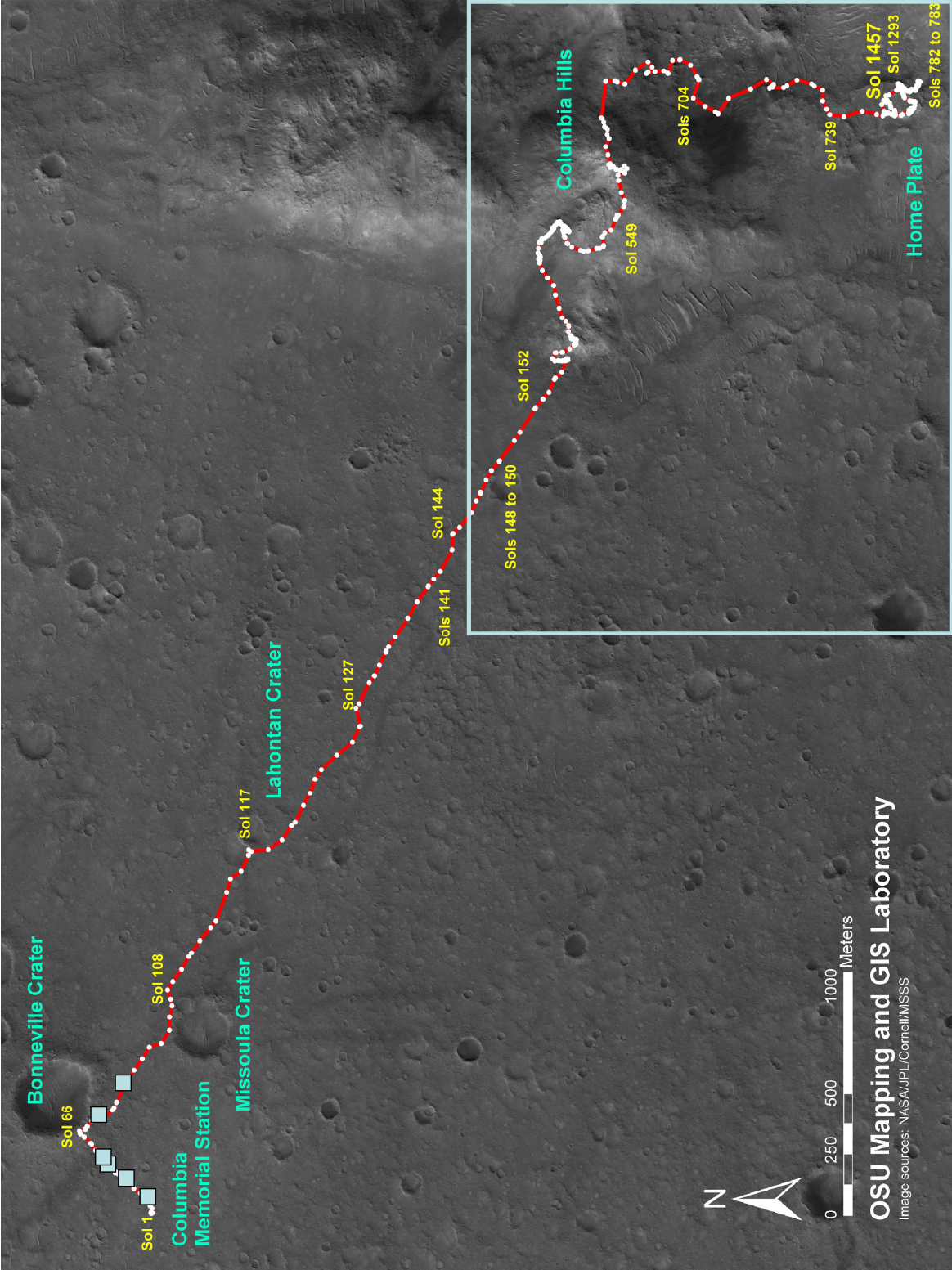


Figure 4a

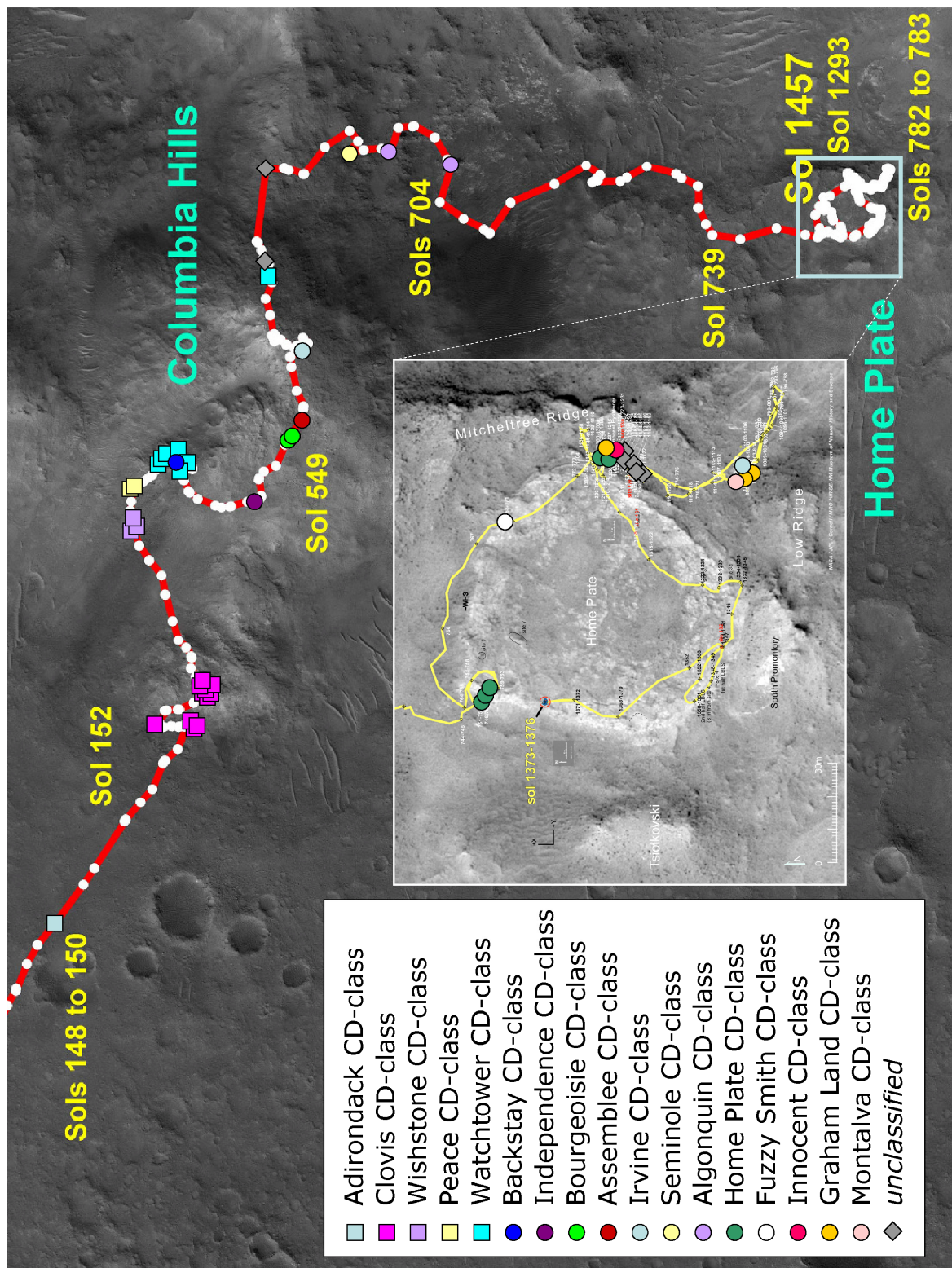


Figure 4b

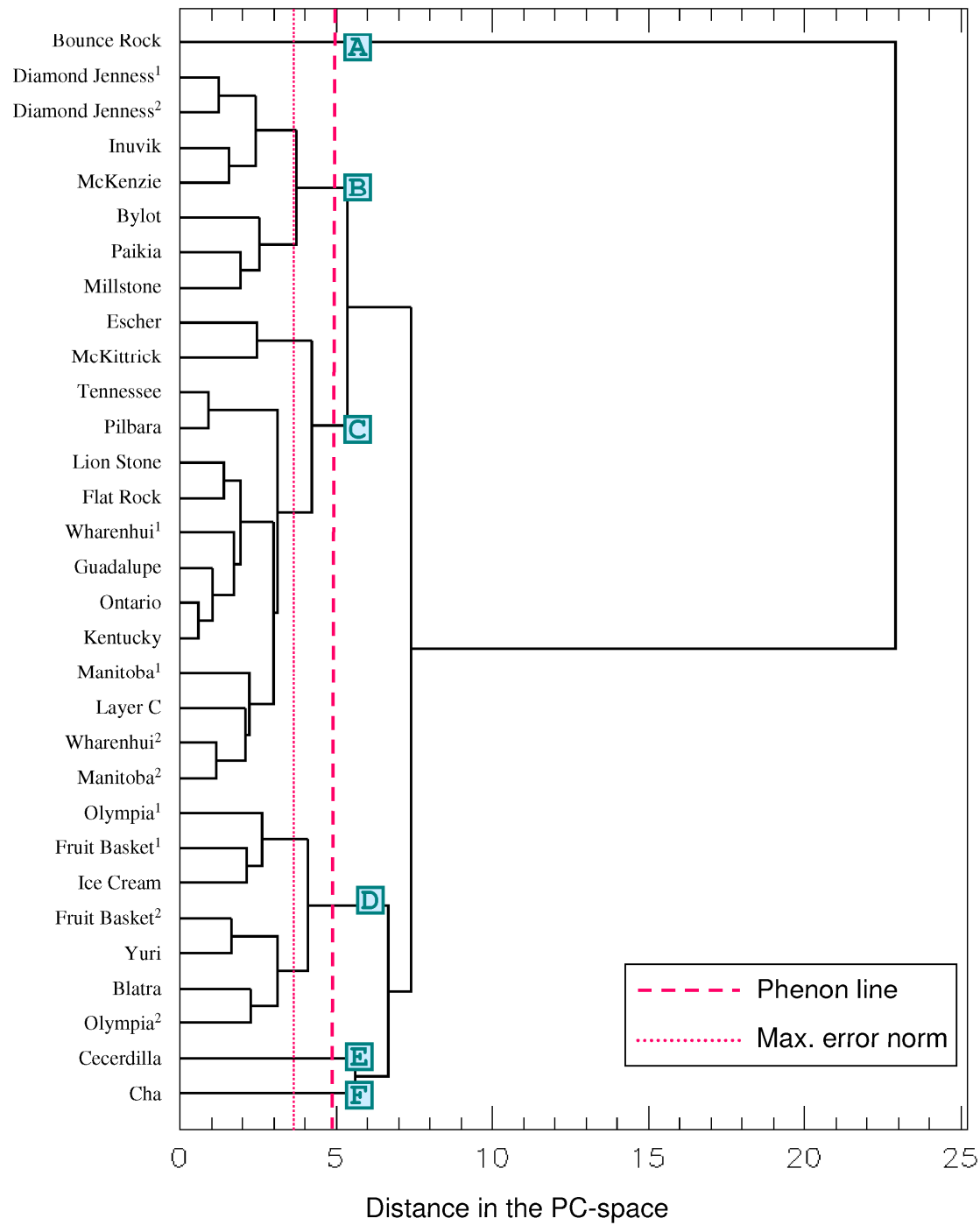


Figure 5

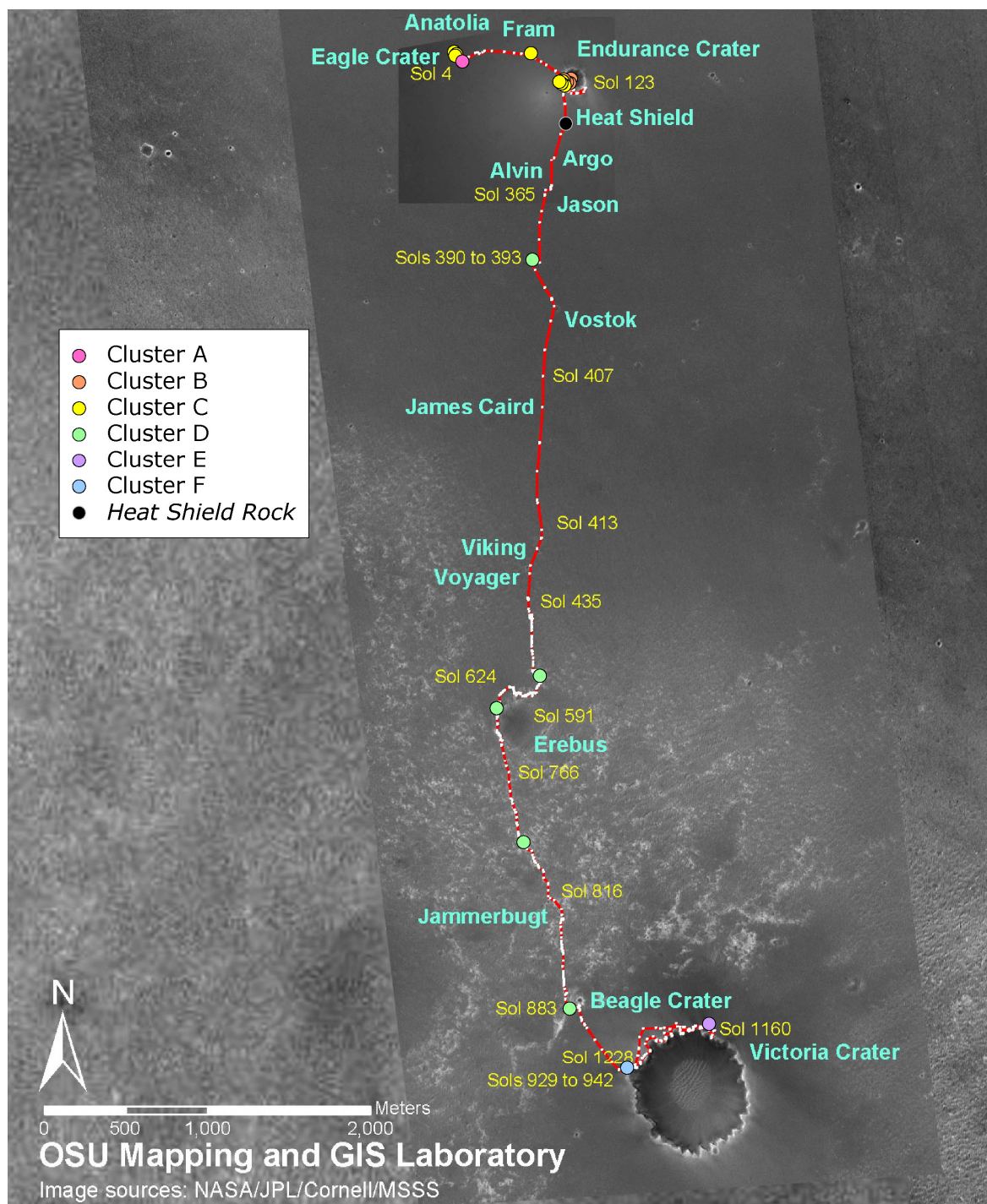


Figure 6

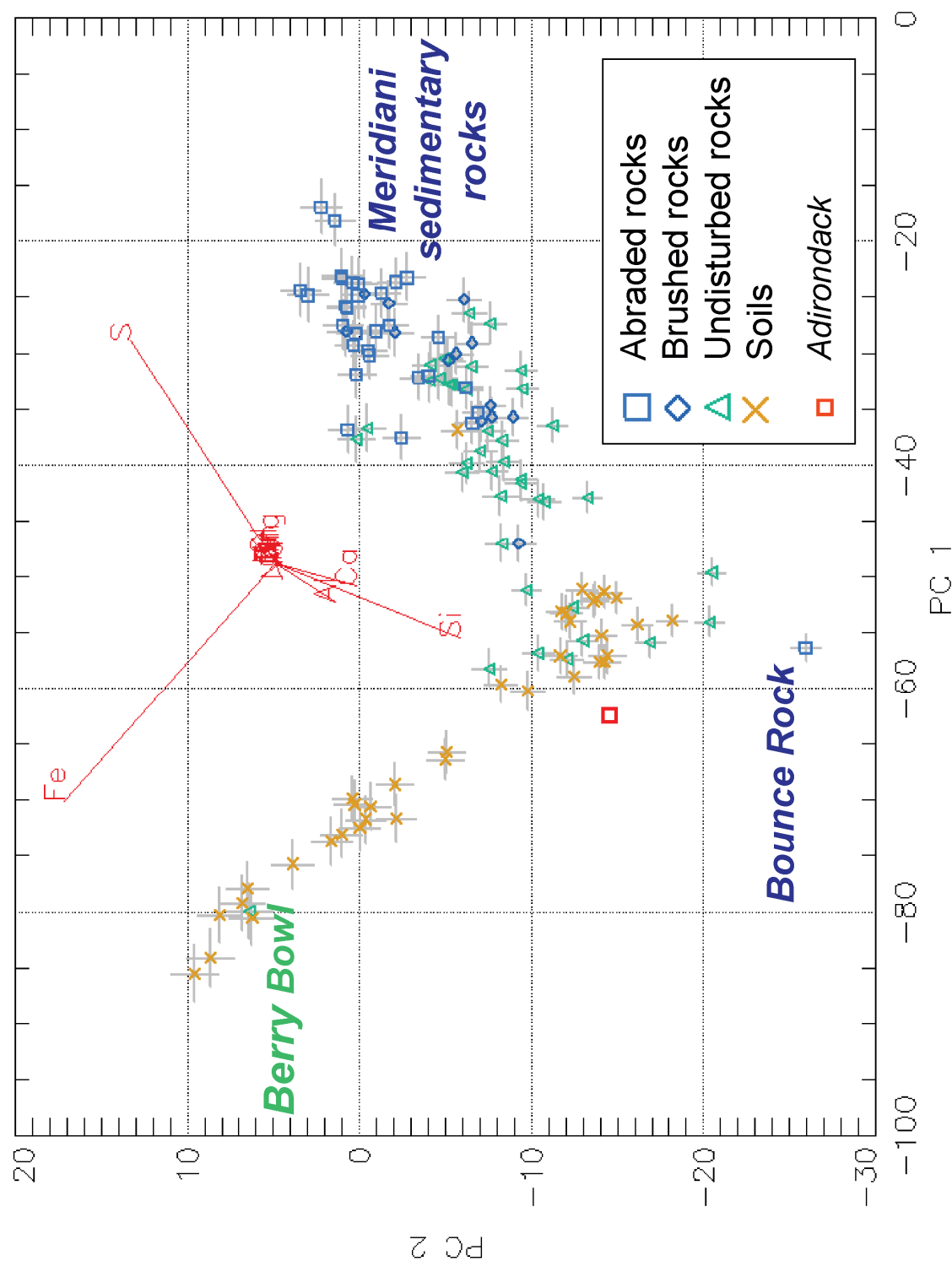


Figure 7

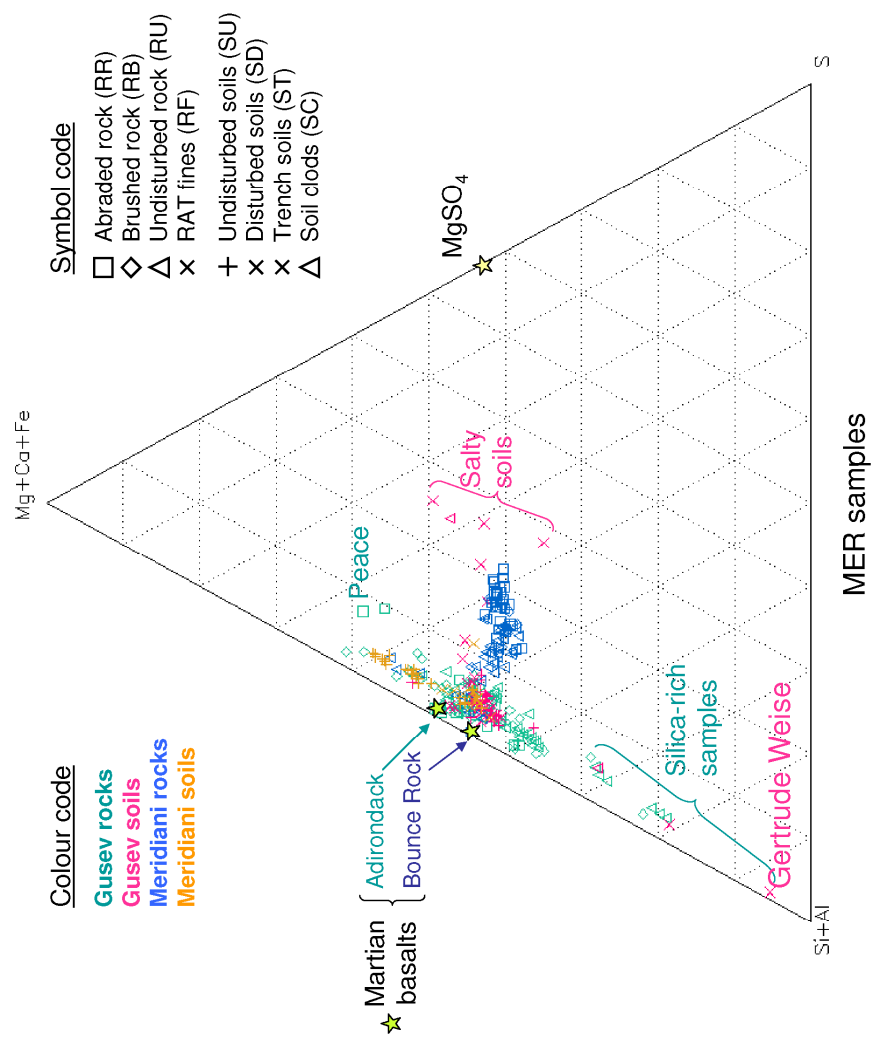


Figure 8

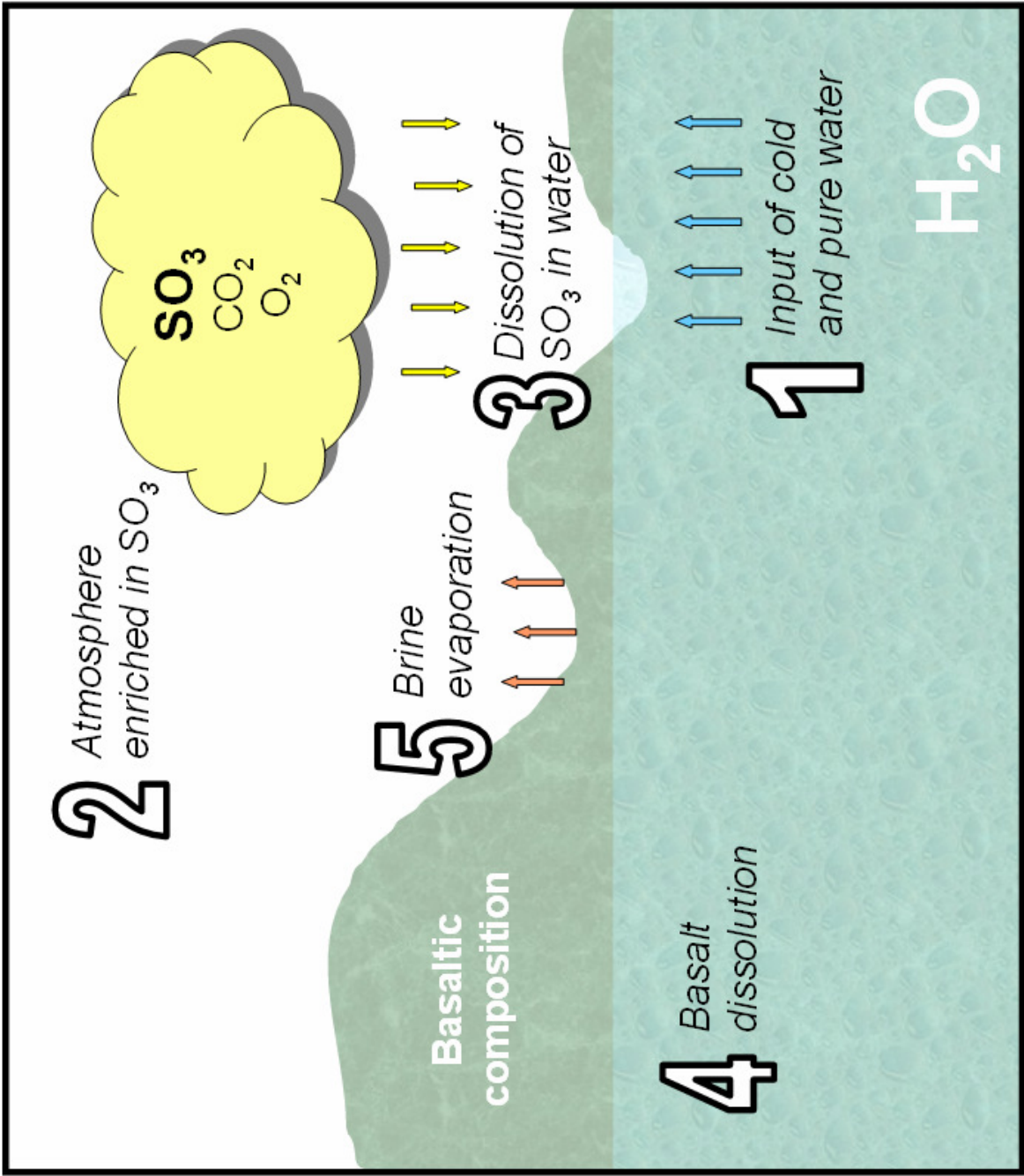


Figure 9

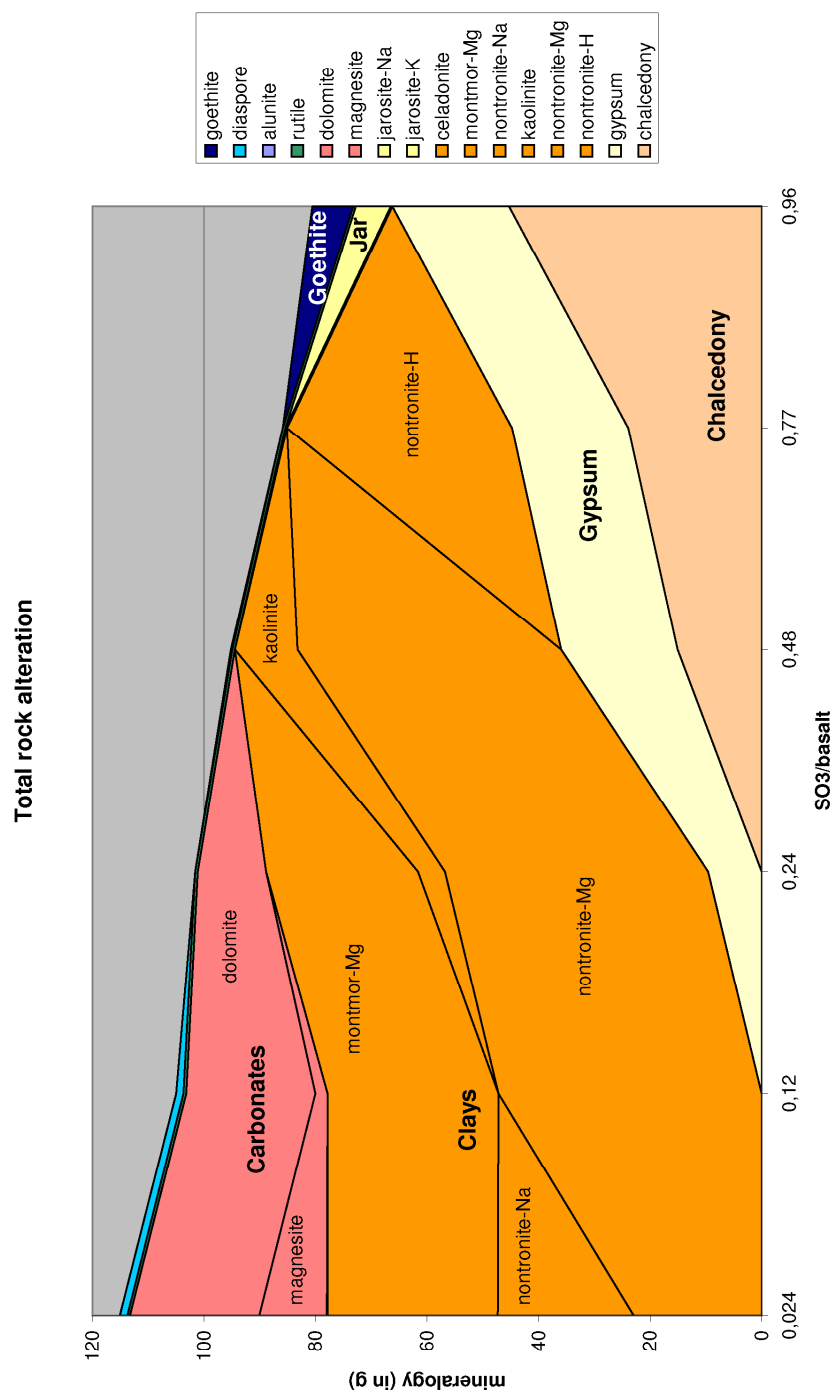


Figure 10a

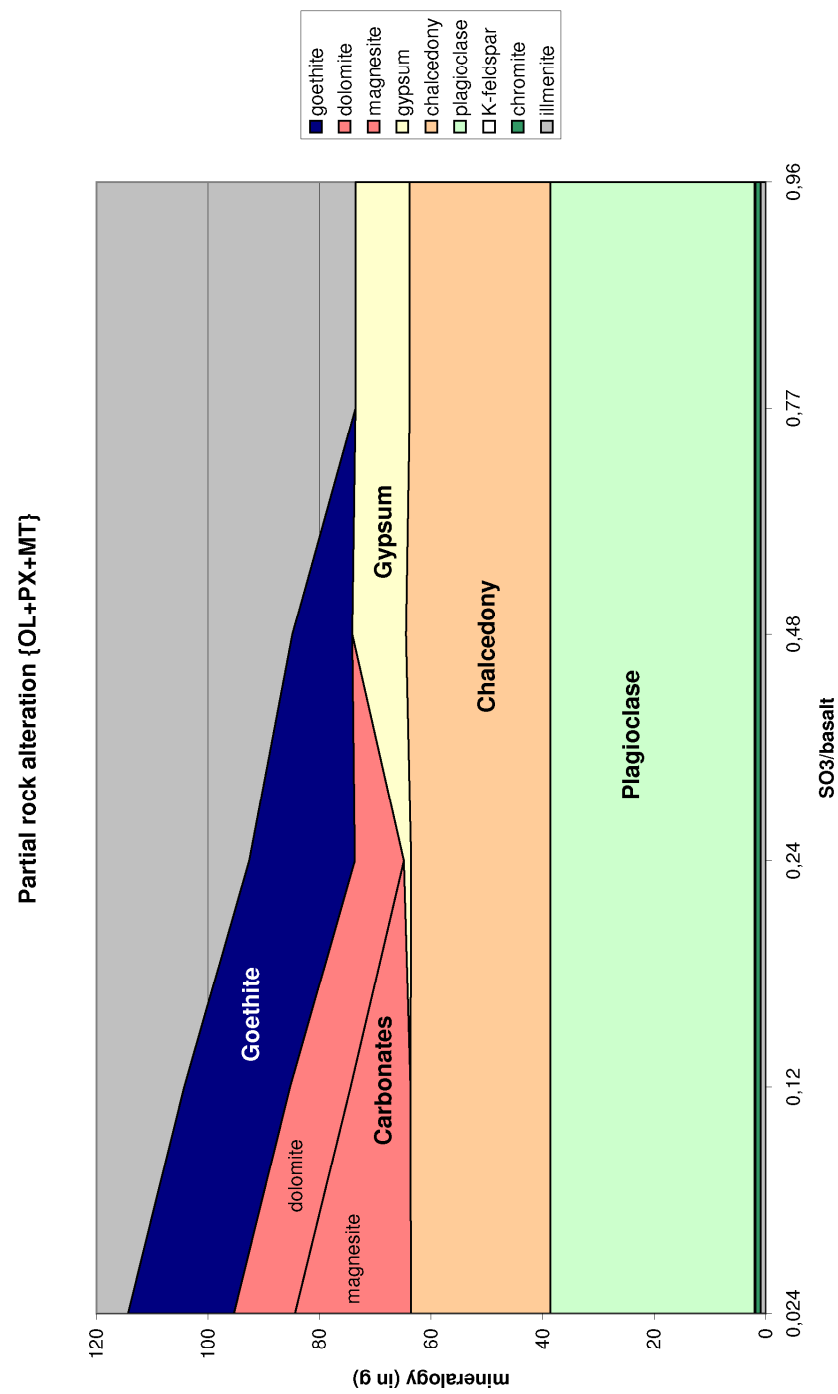


Figure 10b

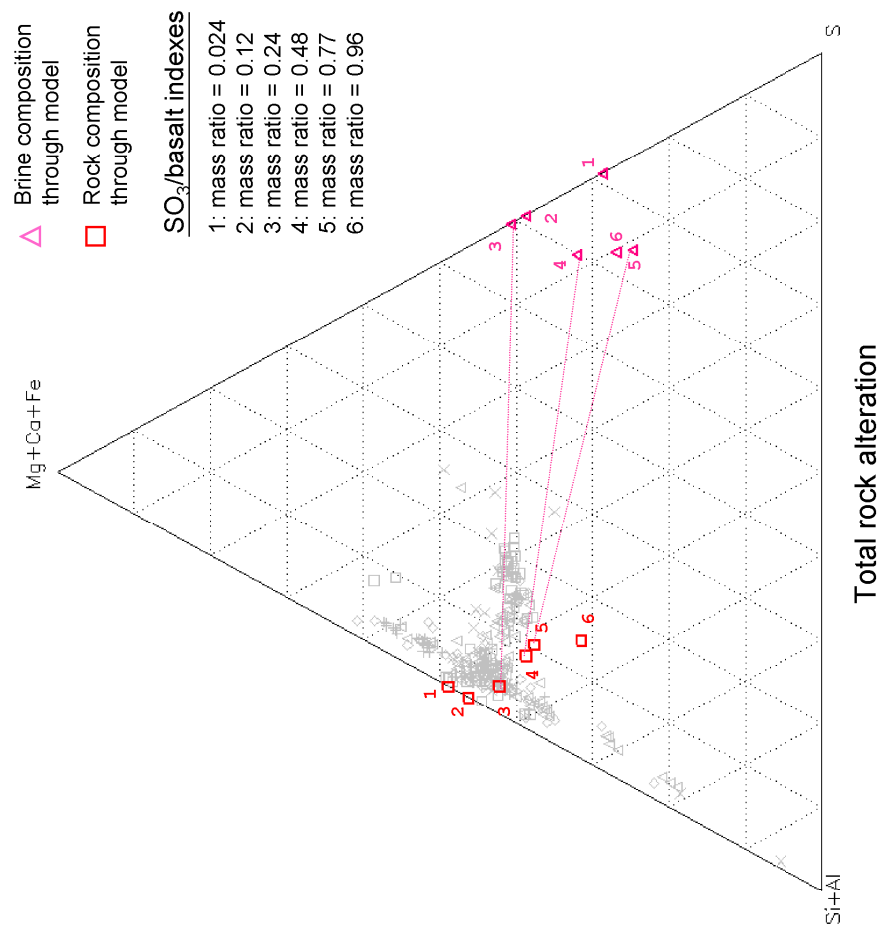


Figure 11a

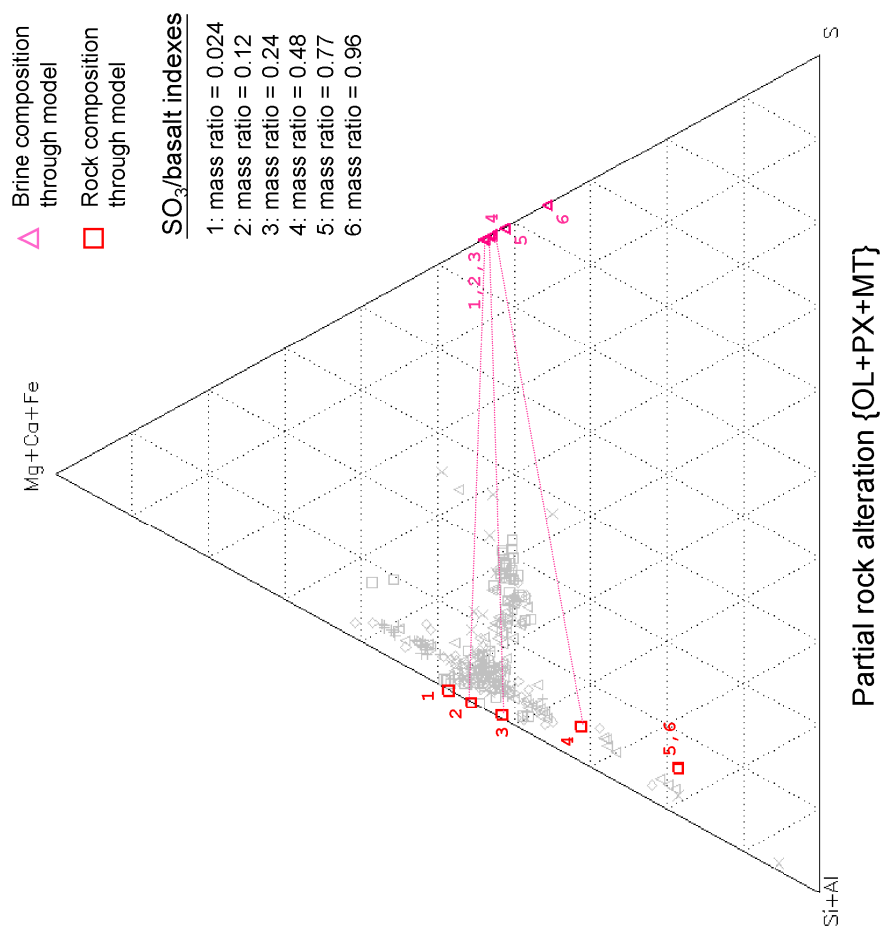


Figure 11b

